Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G, Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-falls, N.Y. — Dr. P. Askenasy, Karlsruhe. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique", Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A.G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Professor am elektrotechnischen Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochemische Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgenössischen Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor des Central-Laboratoriums der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdocent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A.G., Wien. — Titus Ulke, M. E., Elektrometallurg und Bergingenieur der Lake Superior Power Co., Sault Ste. Marie, Ontario. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boverie & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

V. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1903.

Die

Herstellung von Metallgegenständen

auf elektrolytischem Wege

und die

Elektrogravüre.

Von

Dr. W. Pfanhauser,

Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung.

Mit 101 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1903.

Vorwort.

Wenn ich in vorliegendem kleinen Werke eine Zusammenstellung der publizierten Arbeiten über das Gebiet der Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege gebe, so muss ich vorausschicken, dass es unmöglich ist, in gedrängter Form dieses umfangreiche Gebiet derart eingehend zu behandeln, dass der nach Details forschende Techniker nicht gezwungen sein würde, die ergänzende Behandlung des Stoffes in Spezial-Publikationen zu suchen.

Es konnte nur eine auszugsartige Behandlung des Stoffes geboten werden, was in vielen Fällen auf die Unzugänglichkeit der Werke zurückzuführen ist, welche ihre Betriebsgeheimnisse nicht preisgeben wollen. Aus diesem Grunde musste ich leider darauf verzichten, die so wichtig erscheinende Rentabilität der meisten Verfahren zahlenmässig anzuführen, doch habe ich in mehreren Fällen versucht, durch eigene Berechnung das nachzuholen, was durch die obenerwähnte Wahrung des Betriebsgeheimnisses der Firmen dieser Branchen unmöglich gemacht wurde. An der Hand der Angaben der Betriebe aber wird sich in vielen Fällen ein annäherndes Bild schaffen lassen, wie sich die Rentabilität stellt.

Die meisten der Verfahren scheiterten allerdings an den verschiedensten Schwierigkeiten, wie in der Apparatur oder der technischen Durchführbarkeit, manche dagegen an zu hohen Gestehungskosten gegenüber den alten Verfahren.

Es wird aber der denkende Fachmann aus der Menge der vorliegenden Arbeiten manche Anregung finden, um in der einen oder anderen Richtung weiter zu arbeiten oder zu vervollkommnen, und erachte ich meine Aufgabe für erfüllt, wenn der Impuls zu solcher Arbeit durch meine kleine Bemühung gegeben wird.

Wien, im Juli 1902.

Der Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Historischer Überblick 1
Einleitung 1
Fortschritte in der Fachtechnik 1

II. Die Kupfergalvanoplastik-Bäder 2
Neutrales Bad 2
Arbeit Chassys. 1894 3
Foersters Arbeit über quantitative Kupferfällung 3
Hübls Studien. 1886 6
Sandige Abscheidungsform des Kupfers 6
Konzentrationsverschiebungen durch die Elektrolyse 7
Ungleichheiten im Kupferniederschlag 7
Konzentrationsströme 8
Stromdichtenmaximum 9
Löslichkeit des Kupfervitriols 11

III. Physikalische Eigenschaften der Kupferniederschläge 12
Einfluss fremder Beimengungen 12
Die Struktur 12
Hübls Versuche 13
Neutrale Lösungen 14
Wirkung von Zusätzen 15
Schwefelsäure-Zusatz 15
Zugfestigkeit 15
Versuchsresultate über die Festigkeitsproben 16
Arbeiten von Foerster und Seidel über die physikalischen Eigenschaften des galvanischen Kupfers 19
Schnell-Galvanoplastikbad 20
Altes Bad 21
Kraftbedarf für die Kupferabscheidung 21

IV. Verhalten des Anodenkupfers 21
Anodenschlamm 21
Zusammensetzung des Anodenschlammes bei Verwendung reiner Anoden 22
Einfluss des Anodenschlammes auf den Niederschlag 23
Polarisationserscheinungen 24

Seite

V. Konstanten der Bäder und der Metallniederschläge und deren Berechnung 24
Bestimmung des spezifischen Widerstandes 25
Berechnung der Badspannung 26
Das Dickenwachstum galvanischer Niederschläge 27

VI. Technische Anlagen 28
Stromquelle 28
Badtröge 28
Bäderschaltung 29
Serienschaltung 29
Parallelschaltung der Bäder 31
Die Leitungsanlage 31

VII. Besondere Vorrichtungen für bestimmte Zwecke 32
Erzielung gleichmässiger Niederschläge 32
Stromlinienstreuung 32
Gleichmässige Niederschläge nach Fletchers Methode. 1892 . . 33
Engelhardts Methode. 1895 33
Apparat 33
Verfahren J. G. Bauers. 1892 34
Patentanspruch 34
Verfahren Anderson. 1895 34
Verfahren der Direktion der Württembergischen Metallwaren fabrik. 1893 34
Patentanspruch 35
Erweiterung des Verfahrens 35
Dumoulin-Prozess. 1895 36
Patentanspruch 37
Die isolierenden Stoffe 37
Anwendung des Verfahrens 37
Methode der Société des cuivres de france. 1894 37
Ablösen der Niederschläge und Vorkehrungen hierzu . 38
Graphitierung nach St. W. Wood. 1873 38
Verfahren von W. S. Sutherland. 1884 38
Vernickeln der Formen. A. K. Reinfeld. 1888 38
Patentanspruch 39
Methode von C. Holl. 1892 39
Patentanspruch 40
Konzentrisch mehrere Schichten übereinander nach Elmore. 1891 40
Patentanspruch 40
Nussbaum-Verfahren. 1896 40
Prinzip 41
Zusammenziehbare Formen der Electro-Metallurgical Company Limited. 1896 41
Patentanspruch 41
Dorne mit Überzügen leicht schmelzbarer Materiale nach Elmore 1891 41
Apparat 42
Patentansprüche 43

Seite

Vorteilhafteste Masse für den Prozess 43
Patentanspruch 43
Zerlegbare Modelle von Gerhardi & Cie 44
Objekte aus reinem Nickel 44
Verfahren 45

VIII. Herstellung von Metallpulver und dergl. 46
Prinzip 46
Bleipulver 46
Kupferpulver nach Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vorm. Schuckert & Co. 1894 46
Prinzip 46
Beispiele 47
Ausführung 47
Verwendung 47
Patentanspruch 47
Verfahren der Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard. 1895 47
Anwendungsarten 48
Der Apparat 48
Verfahren von L. Höpfner zur Herstellung lockerer Metallwaren 1895 49
Poröses Kupfer 49
Poröses Blei 49
Verwendete Lösungen 50
Patentansprüche 50
Modifikation des Verfahrens. 1896 50
Patentansprüche 52
Verfahren von Huber & J. Sachs. 1894 53
Patentansprüche 53

IX. Herstellung von Metallfolien 54
Verfahren von A. K. Reinfeld. 1889 54
Vorgang 54
Patentanspruch 54
Verfahren von C. Endruweit. 1893 54
Patentansprüche 54
Verbesserung des Verfahrens. 1899 55
Verfahren Elmore. 1891 56
Verfahren Dessolle. 1897 56
Patentanspruch 56
Verfahren Cowper-Coles. 1899 56
Drehende Kathoden 56
Verwendung 57
Verfahren von Landauer & Co. 1898 57
Prinzip 57
Verwendete Bäder 57
Betrieb 58
Dichtungsringe 58
Kraftcentrale 60
Leistung der Anlage 60
Rentabilität 60
Ausübung 61

Seite

Blattsilber und Blattgold 61
Verfahren von J. Brandt und G. W. v. Nawrocki. 1887 61
Zeitdauer für die Edelmetallblätter-Erzeugung 61
Patentansprüche 62
Verfahren C. Endruweit. 1891 62
Patentansprüche 62
Verfahren E. Schröder. 1900 63
Blattgold nach J. W. Swan. 1896 64
Herstellung ebener Flächen. Rieder. 1899 64
Apparat 64
Andere Ausführungsform des Apparates 65
Wirkungsweise 65
Elmores Verfahren zur Erzeugung von Blechen. 1886 65
Apparat 66

X. Herstellung von Drähten u. ä. 67
Vorteile des elektrolytischen Kupfers für Leitungen 67
Verfahren Elkington. 1870 67
Verfahren Fox. 1879 67
Achesons Verfahren zur Herstellung zweifacher Drähte. 1886 . . 68
Patentansprüche 68
Verfahren J. W. Swan. 1891 70
Patentansprüche 70
Der Apparat 70
Einlegen der Drähte in den Apparat 71
Betrieb 71
Anlagekosten 73
Betriebskosten 74
Rentabilität 74
Anwendung 74
Verfahren von R. D. Sanders. 1892 75
Patentansprüche 75
Prinzip des Sandersschen Verfahrens 75
Erste Ausführungsform 76
Anwendung von Glättwerkzeugen 76
Zweite Ausführungsform 76
Ablösen der Drähte 78
Betrieb 79
Anlagekosten 80
Betriebskosten 80
Rentabilität 81
Verfahren von Forsyth und Fletcher. 1896 81
Apparat 82
Verfahren Cowper-Coles. 1895 82
Apparat 83

XI. Herstellung voluminöser Körper 83
Verfahren von J. Klein. 1892 83
Patentansprüche 83
Herstellung der Kerne 84

Seite

Der Walkprozess 86
Apparate. Einfache Ausführungsform 86
Kreisförmige Anordnung der Apparatur 87
Vorteile und Anwendung 89
Verfahren A. Nussbaum. 1896 90
Apparate 90
Die Ventile 91
Die Druckrohre 92
Das Abheben der Niederschläge 92
Patentansprüche 92
Anlagekosten 93
Betriebskosten 93
Rentabilität 94
Verfahren von W. S. Sutherland. 1884 94
Verfahren von F. E. Elmore. 1885 94
Verfahren von J. W. Davis und J. O. Evans. 1892 94
Verfahren von A. Krüger. 1896 95
Patentansprüche 95
Beispiel für die Ausführung 95

XII. Herstellung von Parabolspiegeln 96
Verfahren nach Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company Limited und P. E. Preschlin. 1893 96
Patentansprüche 96
Hohlspiegel nach S. O. Cowper-Coles und the Reflector Syndicate. 1895 97
Patentansprüche 97
Die Formen und deren Herstellung 97
Die verwendeten Bäder 98
Ablösen der Niederschläge 98
Die Apparate 99
Anwendung 103

XIII. Herstellung von Röhren 104
Elmore-Prozess. 1896 104
Apparate 104
Patentansprüche 105
Das ältere Verfahren. 1890 105
Die Glättwerkzeuge 107
Patentanspruch 108
Patente Elmore 108
Litteraturangabe 108
Betriebe 108
Loslösung der Rohre 109
Verfahren der Société des cuivres de france. 1894 110
Apparate 110
Grössere Röhren 111
Patentansprüche 111
Dumoulin-Prozess. 1895 112
Prinzip 112

Seite

Der Apparat 114
Die Abgeber für die isolierenden Stoffe 114
Ablösen der Rohre 115
Patentansprüche 115
Betrieb 115

Elektrolytische Ätzung 116
Verfahren Burdett zur galvanischen Ätzung 117
Apparat 117
Ätzgrund-Zusammensetzung 119
Anwendbarkeit 119
Verfahren Hall & Thornton, um Metallgegenstände in verjüngte Form zu bringen. 1895 119
Ausführungsformen 120
Apparate 120

Die Elektrogravüre Josef Rieders 124
Einleitung 124
Elektrolytische Gravierung mit teilweisem Abdecken 125
Das Elektrogravüre-Verfahren 126
Die ersten Versuche 126
Rieders Grundsätze für die Elektrogravüre 127
Verhalten der Stahlanoden 127
Der Gips für die Abgüsse 128
Maschinelle Ausgestaltung des Verfahrens 128
Beschreibung der Maschine 129
Wirkungsweise der Maschine 130
Die Betriebsdynamo 130
Dauer der Ätzung 130
Patentansprüche zu D. R.-P. 95081 vom 7. Februar 1897 . . . 130
Patentansprüche zu D. R.-P. 124529 vom 20. Februar 1900 (Zusatz zu Patent Nr. 95081) 131
Fabrikation der Elektrogravüre-Maschinen 131
Nebenapparate 132
Anlage einer Elektrogravüre-Einrichtung 133
Herstellungskosten von Prägestempeln 133
Rentabilität 133

Anhang 135
Tabellen 135
Autorenregister 145

I. Historischer Überblick.

Als Begründer der galvanoplastischen Reproduktionen und der sich daraus entwickelnden industriellen Verwertung der Kupferniederschläge wird allgemein M. H. Jakobi angenommen, welcher im Jahre 1838 der Petersburger Akademie der Wissenschaften die Resultate seiner grundlegenden Arbeiten vorlegte. Die Priorität wurde ihm allerdings von Jordan und Spencer streitig gemacht, doch ist es erwiesen, dass diese erst später ihre Versuche zu einem praktischen Abschlusse brachten. Jakobi sowohl, wie alle Galvanoplastiker bis vor etwa 30 Jahren, arbeitete mit dem bekannten Zellenapparate, welcher in seinem Prinzipe ein kurzgeschlossenes Daniell-Element vorstellt.

Einleitung.

Im Jahre 1840 wurde von Murray die Gravitierung nichtleitender Flächen veröffentlicht und 1842 die ersten gestochenen Kupferplatten auf galvanotechnischem Wege vervielfältigt.

Fortschritte in der Fachtechnik.

Die Herstellung von Gebrauchsartikeln auf elektrolytischem Wege konnte natürlich erst in einer Zeit zur Ausbildung gelangen, als man über vollkommene Dynamomaschinen verfügte und über die Berechnung der aufgewendeten Energie, wozu die Ausgestaltung der elektrotechnischen Messkunde abzuwarten war, genügend orientiert war. Mit dem steigenden Interesse an allen Prozessen, denen die Elektrizität zu Grunde lag, mehrten sich auch die Versuche, den elektrischen Strom in den Dienst der bildenden Metalltechnik zu stellen, und stieg die Beteiligung der Fachkreise an der Ausgestaltung der galvanotechnischen Methoden.

Wie auf allen Gebieten der Elektrochemie sind auch hier die umfangreichen Mitteilungen über angewandte Verfahren, aus denen der Techniker genaue Anhaltspunkte schöpfen könnte, nur sehr spärlich, und musste ich mich vielfach auf Annahmen beschränken, speziell, wo es sich um eine Kalkulation handelte.

Heute stehen wir bereits vor einer Anzahl mehr oder weniger technisch brauchbarer Verfahren, auf elektrolytischem Wege Gebrauchsgegenstände der verschiedensten Art herzustellen, denen fast allgemein nur das Kupfer als Abscheidungsmetall zu Grunde liegt, und erst in neuerer Zeit gelangt das Nickel zu Bedeutung, leider erst in ganz beschränktem Massstabe, weil sich besonders beim Nickel ganz erhebliche Schwierigkeiten geltend machen, die die Anwendbarkeit des sonst so geeigneten Metalles beschränken.

Von einigen der angeführten Verfahren kann man sagen, dass sie den Konkurrenzkampf mit älteren mechanischen Verfahren bereits siegreich überstanden haben, und so manche werden noch ältere Methoden verdrängen, wenn die geringen Hindernisse, die sich der technischen Verwertung einiger Verfahren heute noch in den Weg legen, durch gemeinsame Forschung der Fachkreise beseitigt sein werden.

Immerhin aber ist der Elektrolyse auf dem Gebiete der darstellenden Galvanotechnik noch ein grosses und rentables Feld offen, wenn billige Betriebskraft und Rohmaterial, sowie gut durchdachte Verfahren in grossem Stile betrieben, angenommen werden.

II. Die Kupfergalvanoplastik-Bäder.

Als wichtigster Vertreter der galvanotechnischen Bäder, wie der Galvanotechniker seine Elektrolyte zu nennen pflegt, gilt das Kupferplastikbad. Als die älteste und daher bekannteste Lösung, wurde sie auch am eingehendsten untersucht, und erklärt es sich wohl dadurch, dass speziell das Kupfer auf dem Gebiete der elektrolytischen Darstellung der Gebrauchsgegenstände die erste Rolle einnimmt.

Neutrales Bad.

Es zeigte sich, dass bei der Elektrolyse neutraler Kupfersulfatlösungen, die durch Kochen mit $CuCO_3$ und darauffolgende Filtration erhalten wurden, stets brüchiges Kupfer resultierte, welches beim Abheben von der Kathode in Stücke zerfiel. Bei längerer Benutzung des Bades, besonders bei Anwendung höherer Stromdichten, besserte sich der Charakter des Niederschlages, so dass man schliesslich vollkommen biegsames, homogenes Metall erhielt. Eine Erklärung

obenerwähnter Thatsache schien in der Annahme begründet, dass in neutraler Lösung neben dem normalen Salz eine geringe Menge basischen Sulfates enthalten ist, welches entweder bei der Elektrolyse Spuren von Kupferoxydul liefert, oder aber, dass dieses erst durch Einwirkung auf das bereits abgeschiedene Kupfer gebildet wird. Demnach würde die Brüchigkeit des kathodisch abgeschiedenen Kupfers in dem Kupferoxydulgehalt seine Erklärung finden.

Arbeit Chassys 1894.

Chassys[1]) Arbeit lieferte einen interessanten Beitrag hierzu. Dieser Forscher konstatierte, dass bei einer Kathoden-Stromdichte von 1 Ampère pro Quadratdezimeter die Elektrolyse einer gesättigten Kupfersulfatlösung bei 100 Grad C. einen roten, eigentümlich blau angelaufenen Niederschlag lieferte, welcher aus kleinen roten, kubischen und oktaëdrischen Krystallen von $Cu_2 O$ bestand. Bei Temperaturen unter 100 Grad C. erscheint mehr Kupfer anstatt $Cu_2 O$, bei etwa 40 Grad und darunter wird nur noch Metall abgeschieden. Die gleiche Wirkung konnte Chassy durch Verringerung der Konzentration oder der Stromdichte erzielen.

Foersters Arbeit über quantitative Kupferfällung.

Bald darauf veröffentlichte Professor Dr. F. Foerster seine interessante Abhandlung über die Vorgänge bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen, die er gelegentlich seiner Studien über das Kupfer-Voltameter zu Papier brachte. Foerster stellte folgende Grundsätze[2]) auf:

1. Bei Stromdichten unter 0,01 Ampère pro Quadratdezimeter besteht die Wirkung des Stromes auf konzentrierte Kupfersulfatlösungen von gewöhnlicher Temperatur an der Kathode lediglich in der Erzeugung von Cupro-Ionen. Mit steigender Stromdichte werden immer mehr Cupri-Ionen vollständig entladen und im Verhältnis immer weniger Cupro-Ionen vom Strome erzeugt, ohne dass aber selbst bei hohen Stromdichten der letztere Vorgang völlig aufhörte.

2. Die Neigung der Cupri-Ionen der Sulfatlösung, in Cupri-Ionen überzugehen, steigt sehr erheblich mit der Temperatur, so dass bei 100 Grad noch bei Stromdichten von 0,3 Ampère pro Quadratdezimeter in konzentrierter Kupfersulfatlösung der Strom fast ausschliesslich Cupro-Ionen an der Kathode bildet.

3. Die Entstehung von Cupro-Ionen kann auch ohne Mitwirkung des Stromes in Kupfersulfatlösungen ähnlich wie in Kupferchloridlösungen durch Wechselwirkung von metallischem Kupfer mit

---

1) Comptes rendus 1894, **119**, Heft 4 u. 5. 271.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 480 u. 481.

Cupri-Ionen der Lösung vor sich gehen: $Cu + \overset{++}{Cu} = 2\,\overset{+}{Cu}$ [1]. Dies geschieht so lange, bis die Cuprisulfatlösung mit Cuprosulfat gesättigt ist. Inwieweit die Bildung des Cuprosulfates bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen auf diesem Lösungsvorgange beruht, oder ob sie rein elektrolytisch ist, lässt sich vor der Hand schwer entscheiden; für die einfachste und wahrscheinlichste hält Foerster die letztere.

4. Unter sonst gleichen Bedingungen entstehen um so mehr Cupro-Ionen in schwefelsaurer Lösung, je höher die Konzentration der Cupri-Ionen ist.

5. Ist die Lösung neutral, so erleidet das entstandene Cuprosulfat, sobald seine Konzentration einen gewissen Grenzwert überschritten hat, Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

$$2\,\overset{+}{Cu} + \overset{--}{SO_4} + H_2O = Cu_2O + 2\,\overset{+}{H} + \overset{--}{SO_4}.$$

Dadurch scheidet sich an der Kathode Kupferoxydul, oft in diamantglänzenden Krystallen ab, während in der Lösung freie Schwefelsäure entsteht.

6. Ist die Lösung genügend sauer, so tritt keine Hydrolyse ein, und es bleiben viel erheblichere Mengen von Cupro-Ionen in Lösung, als wenn diese neutral war.

Es ist aber auch hier ihrer Anreicherung dadurch eine Grenze gezogen, dass, sowie das Konzentrationsverhältnis der Cupro- zu den Cupri-Ionen einen bestimmten Wert überschreitet, die ersteren sich in Cupri-Ionen zurückverwandeln, während sich gleichzeitig metallisches Kupfer ausscheidet:

$$2\,\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu} + Cu.$$

Wir haben also in Hinblick auf den in Satz 3 gekennzeichneten Lösungsvorgang die umkehrbare Reaktion:

$$Cu + \overset{++}{Cu} \rightleftarrows 2\,\overset{+}{Cu}.$$

7. Es entsteht durch den eben erörterten Vorgang, also aus saurer Kupfersulfatlösung, auch dann, wenn der Strom selbst nur Cupro-Ionen erzeugt, an der Kathode metallisches Kupfer. Dieses darf als „sekundär" ausgeschieden gelten und bildet auch nicht, wie das in gewöhnlicher Weise aus saurer Lösung zu erhaltende elektrolytische Kupfer glatte, gleichmässige Überzüge, sondern erscheint in einzelnen verstreuten Kryställchen.

---

1) Diese Thatsache ist schon vor längerer Zeit von Jakobi festgestellt worden (vergl. Wiedemann, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 510), doch ohne dass diese Erkenntnis auf spätere Arbeiten von Einfluss gewesen ist.

8. Gelangen Cupro-Ionen an die Anode, so nehmen sie hier wieder positive Ladungen auf und werden in Cupri-Ionen verwandelt; der Strom leistet dann also auch an der Anode eine andere Arbeit, als das Anodenkupfer zu ionisieren.

Es spielt, wie aus vorliegenden Punkten hervorgeht, in der richtigen Lösung die angewandte Stromdichte eine ausserordentlich wichtige Rolle, nicht minder wie der Säuregehalt und die Temperatur des Elektrolyten. Die Vermeidung der Cupro-Ionenbildung ist demnach die Grundbedingung für die quantitative Kupferfällung und gleichzeitig für die kohärente, metallische Abscheidungsform.

Foerster fand die in nachstehender Tabelle verzeichneten Resultate, wenn saure oder neutrale Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Stromdichten der Elektrolyse unterworfen wurden.

$CuSO_4$	H_2SO_4	Amp/qdm	Beschaffenheit des Kathodenkupfers
2	—	13	Stellenweise pulverig
2	—	10	dicht hellrot
1	1	7	pulverig
1	1	4	fest anhaftend, hellrot
0,25	—	1	dunkelrot, pulverig
0,25	—	0,7	schön hellrot
0,25	1	1,8	dunkelrot, pulverig
0,05	—	0,3	desgleichen
0,05	—	0,15	hellrot, festhaftend

In dieser Tabelle bedeutet $CuSO_4$, resp. H_2SO_4 die in 1 Liter des Elektrolyten enthaltenen Grammäquivalente an $CuSO_4$, resp. H_2SO_4.

Foerster arbeitete mit ruhenden Elektrolyten, und gelten obige Werte auch nur für solche.

Bereits im Jahre 1857 publizierte Magnus[1]) eine Arbeit über „Grenzwerte der Stromdichte in Kupfersulfatlösungen" und sei hier der Arbeit Karl Ullmanns Erwähnung gethan, welche über den Einfluss der Zeit auf den Kathodenvorgang bei Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen berichtet. Es würde wohl zu weit führen, Ullmanns Resultate hier eingehend zu schildern, und begnüge ich mich damit, auf die sehr interessante Original-Abhandlung[2]) zu verweisen.

---

1) Pogg. Ann. **102** (1857), 1 bis 54.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 516 ff.

Hübls Studien 1886.

Arthur Freiherr von Hübl schrieb im Jahre 1886 in den „Mitteilungen des k. u. k. militär-geographischen Institutes" **6**, 51 bis 96, seine grundlegenden Studien über die Eigenschaften des elektrolytisch gefällten Kupfers, und entnehme ich dieser Abhandlung um so mehr, weil gerade die physikalischen Eigenschaften des Kathodenkupfers mit besonderer Ausführlichkeit behandelt sind und uns diese besonders interessieren müssen. Hübl schreibt:

Erhält die Kupfersulfatlösung einen Zusatz von freier Schwefelsäure, so beteiligt sich sowohl das Kupfersulfat, wie die Schwefelsäure an der Stromleitung, und es werden beide, entsprechend ihrer Leitfähigkeit, eine Zersetzung erfahren. Da die Schwefelsäure im Vergleich zum Kupfersulfat äusserst stark dissociiert ist, demgemäss ein vorzüglicher Leiter ist, so wird schon bei einem Zusatz von einigen Prozent Schwefelsäure die Stromleitung nahezu nur durch die Säure erfolgen. Die Abscheidung des Kupfers an der Kathode geschieht in der Weise, dass $\overset{+}{H}$, welches vermöge seines höheren Entladepotentiales Kupfer fällt, also sekundär, während primär nur dasjenige Kupfer abgeschieden wird, welches dem dissociierten Teil des Kupfersulfates entspricht.

Findet der entstehende Wasserstoff an seiner Ausscheidungsstelle jedoch nicht die äquivalente Menge Kupfer in Lösung vor, ist nämlich die Lösung zu verdünnt gegen die Quantität des auftretenden Wasserstoffes, so scheidet sich dieser als solcher aus und hat dann eine zusammenhangslose Ablagerung des Kupfers im Gefolge. Diese Erscheinung wird daher bei einer um so geringeren Stromdichte zu beobachten sein, je verdünnter die Sulfatlösung angewendet wird und je grösser der Zusatz an Schwefelsäure ist. Das Eintreten dieser Wasserstoffabscheidung charakterisiert sich sehr deutlich durch das Zustandekommen einer kräftigen Polarisation, durch welche der scheinbare Flüssigkeitswiderstand eine plötzliche Vergrösserung erfährt.

Sandige Abscheidungsform des Kupfers.

Ist die Menge des frei abgeschiedenen Wasserstoffes im Verhältnis zu jener des sich ausscheidenden Kupfers eine nur geringe, so findet an der Kathode noch keine Gasentwicklung statt: der Wasserstoff tritt wahrscheinlich an das Kupfer und bildet ein Hydrür, welches im Verein mit dem reinen Metall nicht homogene, pulverige, schwammige oder sandige Niederschläge von mehr oder minder dunkler Farbe liefert. Erst bei weiterer Zunahme der Stromdichte wird die Menge des frei abgeschiedenen Wasserstoffes so bedeutend, dass derselbe in Form von Gasblasen auftritt.

Konzentrationsverschiebungen durch die Elektrolyse

Untersucht man während der Elektrolyse die Konzentration des Bades an verschiedenen Stellen, so findet man, dass diese durchaus nicht die gleiche ist, und es lässt sich leicht konstatieren, dass am negativen Pol eine Verdünnung, am positiven dagegen eine Konzentration der Lösung stattfindet. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure ist die verdünnte Lösung überdies reicher an Säure als die konzentrierte, an der Anode befindliche Lösung. Hittorf erklärt die Erscheinung der Konzentrationsänderung durch die Annahme, dass die Ionen sich mit ungleicher Geschwindigkeit zu den Elektroden bewegen (Wiedemann, Elektrizität **2**, 548, 942), während die Zunahme der Säure an der Kathode durch die indirekte Kupferabscheidung hervorgerufen wird.

Da die konzentrierte Flüssigkeit spezifisch schwerer, die verdünnte aber leichter als die ursprüngliche Lösung ist, so wird bei vertikal hängenden Elektroden sich längs der Kathode ein Flüssigkeitsstrom nach aufwärts, längs der Anode ein Strom nach abwärts bilden. Eine Folge dieser Erscheinung ist, dass sich nach einiger Zeit am Boden des Gefässes eine Schicht sehr konzentrierter Lösung vorfindet, während sich auf der Oberfläche eine sehr verdünnte, eventuell saure Lösung lagert.

Diese Thatsachen haben in der Praxis mehrere Nachteile im Gefolge, die man stets beobachten wird, sobald man mit vertikal hängenden Elektroden arbeitet, und die um so fühlbarer auftreten, je grösser die Stromdichte und die Ausbreitung des Objektes ist.

Ungleichheiten im Kupferniederschlag.

Der Flüssigkeitsstrom längs der Kathode wird durch die geringsten Unebenheiten, die sich auf der Fläche derselben vorfinden, in einzelne, sich verschieden rasch geradlinig nach aufwärts bewegende Teilströme zerlegt, die überdies in ihrer Konzentration verschieden, eine Störung in der gleichmässigen Verteilung des Stromes bedingen. Es werden sich daher einzelne erhabene Linien mit zwischenliegenden rinnenartigen Vertiefungen ausbilden, die Linien werden rasch zunehmen und dadurch den angeführten Übelstand fortwährend vermehren, sowohl infolge Verstärkung der Konzentrationsunterschiede, als auch dadurch, dass sich die vorspringenden, linienartig ausgebildeten Kupferabscheidnngen rascher entwickeln, als die durch letztere gebildeten Thäler.

Eine weitere Folge dieser Strömung ist, dass die anschiessenden Kupferkrystalle, denn aus solchen besteht jeder galvanoplastische Überzug, sich nach bestimmter Richtung lagern, daher die Kohäsionsverhältnisse des Niederschlages nach verschiedenen Richtungen verschieden werden.

Die mit der Zeit sich ausbildende Flüssigkeitsschichtung bewirkt, dass einerseits das untere Ende der Anode wegen der hoch konzentrierten Lösung, die es umgiebt, sich mit Kupfervitriol-Krystallen bedeckt, welche als schlechte Elektrizitätsleiter eine Störung des Prozesses hervorbringen, dass anderseits die verschiedene Leitungsfähigkeit der Flüssigkeitsschichten eine ungleiche Verteilung des Stromes hervorruft und dass schliesslich die verdünnte, eventuell saure Lösung auf der Oberfläche das Auftreten von nicht homogenem Kupfer veranlassen kann. Aus diesem Grunde wird man stets bemerken, dass auf den am tiefsten liegenden Teilen der Kathode ein rascheres Dickenwachstum stattfindet als auf jenen Partieen, welche der Flüssigkeitsoberfläche näher sind, und dass das erste Anzeichen der Wasserstoffabscheidung, das Auftreten von sandigem Kupfer, sich stets am obersten Teile der Elektrode zuerst geltend macht.

Um ein annäherndes Bild von der entstehenden Schichtung der Flüssigkeit zu erhalten, wurden aus einem 19 prozentigen, mit 3,5 Prozent Schwefelsäure versetzten Bad während der Elektrolyse Proben aus verschiedenen Tiefen entnommen und analysiert. Die Elektrodengrösse war etwa 50 cm im Quadrat, der gegenseitige Abstand betrug etwa 8 cm, die Stromstärke 40 Ampère. Nach 7 Stunden zeigten drei Proben, zwischen den Elektroden entnommen, folgende Zusammensetzung:

1. Probe von der Flüssigkeitsoberfläche: 12,7 Prozent Kupfersulfat, 3,9 Prozent Schwefelsäure.
2. Probe 25 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche: 21 Prozent Kupfersulfat, 3,4 Prozent Schwefelsäure.
3. Probe 50 cm unter der Flüssigkeitsoberfläche: 29,2 Prozent Kupfersulfat, 3 Prozent Schwefelsäure.

Konzentrationsströme.

Einen weiteren Übelstand der Flüssigkeitsschichtung kann man beobachten, wenn man nach Unterbrechung des Stromes die Elektroden in den Bädern einige Stunden sich selbst überlässt. Das in zwei verschieden konzentrierte, sich berührende Lösungen tauchende Kupfer giebt zur Bildung eines Stromes Veranlassung, welcher von dem Metall in der oberen sauren Lösung durch diese in die unterhalb konzentrierte Flüssigkeit zu dem unteren Metallende strömt und die Abscheidung von Kupfer am unteren Teile, die Auflösung am oberen Teile der Elektrode bewirkt.

Die Bildung von Strömen dieser Art wurde zuerst von Buchholz (Gehlens, Journal der Chemie **5**, 1808) beobachtet. Der

obere in verdünnter saurer Lösung befindliche Teil des auf der Kathode befindlichen galvanoplastischen Niederschlages verhält sich also nach der Stromunterbrechung ganz wie eine Anode: seine Oberfläche wird durch das auftretende $\overline{SO_4}$ gelöst. Wie später ausführlich erörtert werden soll, bildet sich aber auf der Oberfläche jeder Anode eine lockere, dunkler gefärbte Schicht, welche, wenn man nach der Ruhepause die Elektrolyse wieder fortsetzt, verhindert, dass der nun fallende Metallniederschlag sich mit dem früher erzeugten vollkommen verbindet. Folge dieses Prozesses, der sich in jedesmaliger Ruhepause wiederholen kann, ist ein Kupferniederschlag, der aus einzelnen, lose gebundenen Lamellen besteht.

Alle Übelstände, mit welchen die Praxis infolge der Entmischung der Lösung zu kämpfen hat, lassen sich in zweifacher Weise beseitigen: entweder sorgt man durch eine mechanische Vorrichtung für ein fortwährendes Mischen des Bades, oder man wendet die Elektroden in horizontaler Richtung an.

Stromdichtenmaximum.

Wie schon erwähnt, bildet sich bei der Elektrolyse, wenn man eine gewisse Stromdichte überschreitet, infolge des frei auftretenden Wasserstoffes ein zusammenhangsloser Kupferniederschlag, welcher selbstverständlich für praktische Verwendung vollkommen unbrauchbar ist. Da es aber anderseits oft sehr wünschenswert erscheint, den galvanoplastischen Prozess thunlichst zu beschleunigen, man also zur Anwendung hoher Stromdichten schreiten muss, so ist es für die Praxis von hohem Wert, jene maximalen Dichten zu kennen, welche in verschieden zusammengesetzten Bädern noch tadellose, feste und zähe Niederschläge mit Sicherheit erwarten lassen.

Die diesbezüglichen Versuchsresultate sind in nachstehender Tabelle enthalten, welche die Stromdichten angiebt, bei welchen sogleich nach Stromschluss die Abscheidung von freiem Wasserstoff, sowohl durch das Auftreten der schon erwähnten Polarisation, als auch durch das Anfallen von nicht homogenem dunklen Metallniederschlag bemerkbar wird.

Konzentration der Lösung an $CuSO_4$ Prozent	Stromdichte, bei welcher Wasserstoffentwicklung beginnt, in Ampère pro Quadratdezimeter			
	normal	0,6 Proz. H_2SO_4	3,0 Proz. H_2SO_4	6,0 Proz. H_2SO_4
1	0,32	—	—	—
2,5	1,20	0,80	0,68	—
5	2,60	1,60	1,44	1,40
10	5,12	—	3,40	3,20
15	7,80	—	5,72	4,60
20	10,20	—	7,08	6,00

Aus dieser Darstellung ist zu entnehmen, dass

1. die noch zulässigen Stromdichten annähernd proportional der Konzentration der Lösung sind;

2. ein schon sehr geringer Schwefelsäurezusatz die zulässige Stromdichte sehr herabdrückt, während ein weiterer Säurezusatz einen verhältnismässig nur geringen Einfluss ausübt. Diese Thatsache erklärt sich sehr einfach durch das relativ vorzügliche Leitungsvermögen der Schwefelsäure. Setzt man einer 20prozentigen Kupfersulfatlösung 1 Prozent Schwefelsäure zu, so werden sich an der Stromleitung beide Teile ungefähr in gleichem Masse beteiligen, bei 5 Prozent wird die Stromleitung fast nur von der Säure bewirkt. In letzterem Falle wird somit fast das ganze gefällte Kupfer sekundär ausgeschieden, daher ein noch weiterer Säurezusatz fast einflusslos sein muss.

Bei Durchführung der Galvanoplastik tritt aber noch eine Reihe von Umständen auf, welche die in der Praxis noch anwendbaren Stromdichten in höchst ungünstigem Sinne beeinflussen.

Zunächst muss berücksichtigt werden, dass die Lösung an der negativen Elektrode und auf der Badoberfläche kupferarm wird, dass somit das Auftreten von freiem Wasserstoff schon bei Anwendung einer unter dem Maximalwert liegenden Stromdichte stattfinden kann, wenn der Kupfergehalt der massgebenden Flüssigkeitsschicht infolge der Elektrolyse so weit vermindert wurde, dass er nicht mehr hinreicht, abgeschiedenen Wasserstoff gegen Kupfer umzutauschen. Infolge dieses Umstandes wird man daher in der Praxis kaum die Hälfte, gewöhnlich nur ein Drittel der oben angenommenen Werte zur Anwendung bringen können. Wird aber durch entsprechende Bewegung der Flüssigkeit dafür gesorgt, dass die negative Elektrode fortwährend mit neuer Kupfersulfatlösung zusammenkommt, so kann man auch mit den Maximalwerten noch tadellose Niederschläge erzielen. Bei sehr energischer Bewegung der Flüssigkeit könnte man selbst diese Zahlen bedeutend überschreiten, denn Versuche im kleinen Massstabe haben dargethan, dass man unter dieser Bedingung in einem einprozentigen neutralen Bade noch mit 0,8 Ampère, in einer zwanzigprozentigen Lösung noch mit 18 Ampère Stromdichte vollkommen brauchbare Niederschläge zu erzielen vermag. Aus praktischen Gründen ist jedoch nur eine sehr sanfte Bewegung der Badeflüssigkeit möglich, in welchem Falle die Anwendung von $^1/_2$ bis $^2/_3$ der angeführten Maximaldichten noch zulässig erscheint.

Aus diesen Erörterungen folgt, dass die in der galvanoplastischen Praxis noch anwendbaren, höchsten Stromdichten innerhalb nachfolgender Grenzen liegen:

Zusammensetzung des Bades.	Praktisch anwendbares Dichtenmaximum für Flüssigkeiten, in Ampère pro Quadratdezimeter	
	in Ruhe Ampère	in sanfter Bewegung Ampère
15 Prozent Kupfersulfat, normal	2,6—3,9	3,9—5,2
15 „ Kupfersulfat + 6 Prozent Schwefelsäure	1,5—2,3	2,3—3,0
20 „ „ normal	3,4—5,1	5,1—6,8
20 „ „ + 6 Prozent Schwefelsäure	2,0—3,0	3,0—4,0

Die Stromdichte könnte weiter gesteigert werden, wenn es möglich wäre, eine noch konzentriertere Kupferlösung zu benutzen, was jedoch bei Anwendung von Kupfervitriol nicht durchführbar ist, weil einerseits die Löslichkeit dieses Salzes durch den notwendigen Schwefelsäurezusatz sehr verringert wird, und weil anderseits die Konzentration der die Anode umgebenden Flüssigkeitsschicht während der Elektrolyse zunimmt, dennoch aber die Fähigkeit besitzen muss, das neu gebildete Sulfat zu lösen.

Löslic des K vitri

Die Löslichkeit des Kupfervitriols in verdünnter Schwefelsäure von verschiedener Konzentration wurde experimentell für 15 Grad C. bestimmt und ergaben sich folgende Resultate:

Bei	Gegenwart	von	0	Proz.	H_2SO_4	enthält	1 Liter	ges.	Lösung	395 g	$CuSO_4$,
„	„	„	1	„	„	„	„	„	„	348 „	„
„	„	„	2	„	„	„	„	„	„	308 „	„
„	„	„	3	„	„	„	„	„	„	280 „	„
„	„	„	4	„	„	„	„	„	„	260 „	„
„	„	„	5	„	„	„	„	„	„	253 „	„
„	„	„	6	„	„	„	„	„	„	245 „	„
„	„	„	8	„	„	„	„	„	„	231 „	„
„	„	„	10	„	„	„	„	„	„	215 „	„
„	„	„	12	„	„	„	„	„	„	197 „	„
„	„	„	14	„	„	„	„	„	„	180 „	„

Wie aus diesen Zahlen zu entnehmen ist, werden bei Gegenwart von 4 Prozent Schwefelsäure nur mehr 26 Prozent Kupfervitriol gelöst, eine Lösung von dieser Konzentration kann also nicht mehr angewendet werden. Für ein sanft bewegtes Bad kann man daher höchstens eine etwa 20prozentige Lösung benutzen, in einem ruhenden Bade finden aber schon bei dieser Konzentration Krystallausscheidungen auf der Anode statt, wenn man mit möglichst hohen Stromdichten arbeitet und einen Zusatz von etwa 4 Prozent Schwefelsäure voraussetzt. Dass endlich die Temperatur des Bades einen wesentlichen Einfluss auf die eben erörterten Verhältnisse ausübt und unter Umständen für das zulässige Maximum der Stromdichte mitbestimmend sein kann, ist wohl selbstverständlich.

III. Physikalische Eigenschaften der Kupferniederschläge.

Die Galvanoplastik muss bestrebt sein, einen dem jeweiligen Zwecke entsprechenden Kupferniederschlag, also ein Metall von jeweilig bestimmten physikalischen Eigenschaften herzustellen. Damit dies aber wenigstens innerhalb gewisser Grenzen möglich sei, muss man zunächst jene Einflüsse kennen, welche für die Eigenschaften des zu erzeugenden Niederschlages massgebend sind.

Einfluss fremder Beimengungen.

Die über diesen Gegenstand bestehenden Anhaltspunkte sind zum grossen Teile einander widersprechend, was wohl erklärlich ist, wenn man berücksichtigt, welche bedeutenden Schwierigkeiten sich der Durchführung derartiger Untersuchungen entgegenstellen. Die Eigenschaften des Niederschlages werden nämlich ohne Zweifel sehr oft durch gewisse sekundäre Prozesse, die mit Veränderungen oder geringen Verunreinigungen des Bades im Zusammenhang stehen, in hohem Grade beeinflusst, ohne dass es möglich wäre, die sich oft in minimaler Ausdehnung abspielenden Erscheinungen zu erkennen und zu verfolgen. Betrachtet man die bedeutenden Veränderungen, welche das Kupfer, sowie jedes andere Metall, durch die Gegenwart von Spuren eines fremden Körpers, z. B. auch das eigene Oxyd oder Oxydul, erleidet, so unterliegt es keinem Zweifel, dass auch ähnliche Umstände die Eigenschaften des galvanischen Niederschlages sehr bedeutend beeinflussen können. Zweifellos ist diese Thatsache bei Niederschlägen, welche aus Lösungen des Acetats und des Chlorids, sowie aus basischen Kupferlösungen erhalten werden.

Die Struktur.

Abstrahiert man jedoch von den etwa stattfindenden sekundären Prozessen und Verunreinigungen des Bades, so können die physikalischen Eigenschaften des Kupfers lediglich von der Struktur desselben abhängig sein. Diese ist eine krystallinische, aber die einzelnen Krystalle sind mehr oder weniger ausgebildet, und dieser Umstand, sowie die gegenseitige Lagerung müssen für Festigkeit, Elastizität, Härte u. s. w. in erster Linie massgebend sein.

Nachdem das Metall aus einer Kupferlösung durch den elektrischen Strom abgeschieden wird, so müssen für die Struktur des Krystallaggregates die beiden Faktoren: Badzusammensetzung und Stromstärke bestimmend sein.

Über den Einfluss dieser beiden Grössen sind zwei Ansichten aufgestellt worden. Die eine rührt von Smee her und gipfelt in dem Grundsatz: Stromdichte und Badkonzentration bedingen durch

ihr gegenseitiges Verhältnis die Qualität des Metalles; die zweite Anschauung wurde von F. Kick ausgesprochen: die Beschaffenheit des galvanischen Niederschlages ist abhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit und unabhängig von der Stromdichte.

Smee gelangt auf Grundlage seiner zahlreichen Versuche zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Das Metall wird in nicht homogener Form ausgeschieden (in Pulver, Schwamm oder Sandform), wenn die Stromstärke so gross ist, dass mit dem Metall gleichzeitig Wasserstoffentwicklung auftritt.

2. Das Metall wird in grob krystallinischer Form abgeschieden, wenn die Stromstärke noch lange nicht hinreicht, eine Wasserstoffentwicklung zu veranlassen.

3. Das Metall wird als zäher, gediegener feinkörniger Niederschlag erscheinen, wenn die Stromstärke möglichst gross ist, jedoch noch keine Wasserstoffentwicklung auftritt.

Smee schliesst daher, dass es möglich ist, aus einem Bad von beliebiger Konzentration durch Anwendung der entsprechenden Stromstärke Niederschläge von bestimmten Eigenschaften zu erzielen.

H. Meidinger (Dingler p. J. 218, 219) präzisiert die Angaben Smees, indem er den Satz aufstellt: das Verhältnis von Stromdichte zur Konzentration der Lösung ist für eine bestimmte Beschaffenheit des Niederschlages eine konstante Grösse, nur dass die Grenzen nicht ganz scharf sind. Erhält man aus einem konzentrierten Bad einen Niederschlag von bestimmten Eigenschaften, so wird man aus einem Bade von der halben Konzentration mit der halben Stromdichte, aus einem Bade von ein Drittel Konzentration mit ein Drittel der Stromdichte u. s. w. den gleichen Niederschlag erhalten.

Hübl stellte eingehende Versuche an, um die geeignetsten Verhältnisse zu finden, unter denen der Niederschlag zu erfolgen hat. Seine Vorversuche im kleinen, zwecks Beurteilung des Aussehens und der Brüchigkeit der Niederschläge, wurden in nachstehender Weise durchgeführt:

Hübls Versuch

Als Elektroden dienten 50 mm breite, etwa 100 mm lange Kupferbleche welche in einem Abstande von etwa 20 mm an geeigneten Stativen befestigt waren; die Kathode war, um das Ablösen des Niederschlages zu ermöglichen, versilbert und schwach jodiert. Eine mit der Versuchslösung gefüllte Glascuvette wurde unter die Elektroden gebracht und so weit gehoben, dass diese 50 mm in die Flüssigkeit tauchten. Als Stromquelle dienten Daniell- oder Bunsen-Elemente, und zur Regulierung der Stromstärke war in den Stromkreis ein Kurbelrheostat geschaltet. Sollten Versuche in

bewegten Bädern gemacht werden, so wurde die entsprechende Bewegung durch Einblasen von Luft hervorgebracht.

Es wurden stets zwei Elektrodenpaare in den Stromkreis geschaltet, eines tauchte in eine fünfprozentige, das zweite in eine 20prozentige Kupfervitriollösung.

Es wurden zunächst sogen. neutrale (mit Karbonat gekochte) Lösungen mit verschiedenen Stromstärken elektrolysiert, dabei aber nach jedem Versuche die Lösungen erneuert, um durch eventuelle Veränderungen des Bades nicht irregeführt zu werden.

Strom-dichte	Kupferlösung	Aussehen des Niederschlages aus dem		Brüchigkeit des Niederschlages aus dem	
		5proz. Bade	20proz. Bade	5proz. Bade	20proz. Bade
0,20	mit Kupferkarbonat gekocht	sehr grob krystallinisch	wie im 5proz. Bade	sehr brüchig und spröde	noch schlechter als im 5proz. Bade
0,40		grob krystallinisch		ziemlich brüchig und spröde	sehr brüchig und spröde
0,80		ziemlich grob krystallinisch		ziemlich gut	sehr brüchig und spröde
3,00		Wasserstoffentwicklung	äusserst feinkörnig, krystallinische Struktur nicht erkennbar	—	tadellos
0,20	mit 2 Proz. Schwefelsäure versetzt	fein krystallinisch	wie im 5proz. Bade	ziemlich brüchig und spröde	wie im 5proz. Bade
0,40		desgl.		gut	
0,80		sehr fein krystallinisch		gut	
1,20		Wasserstoffentwicklung	äusserst feinkörnig	—	tadellos
4,00		desgl.	—	—	tadellos

Neutrale Lösungen.

Aus diesen Resultaten folgt, dass bei Anwendung einer sogen. neutralen Lösung und kleiner Stromdichte in einem 50prozentigen Bade entschieden bessere Niederschläge erhalten werden als in einer konzentrierten Lösung, während das Aussehen des Metalls in beiden Fällen dasselbe ist. Die Ursache dieser Erscheinung wurde schon früher ausführlich erörtert. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert die Bildung grosser Krystalle, man erhält daher schon bei geringer Stromdichte sehr feinkörnige, zähe Niederschläge, deren Textur und Verhalten gegen das Biegen unabhängig von der Konzentration der Lösung ist.

Die mehr oder minder krystallinische Textur scheint somit sowohl bei sogen. neutralen als auch bei sauren Bädern lediglich

von der angewendeten Stromstärke abzuhängen. Die Kohäsion des Metalles, über welche wenigstens teilweise das Verhalten beim Biegen Aufschluss giebt, steht mit der Ausbildung der Krystalle bei sauren Bädern vollkommen im Einklang, bei Anwendung neutraler Bäder aber wird sie fast nur durch die Basicität der Lösung bedingt.

Um demnach einen brauchbaren Niederschlag zu erhalten, darf die angewendete Stromdichte das schon präzisierte, von der Badkonzentration abhängige Maximum nicht überschreiten; für die Textur und für die mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften ist aber innerhalb dieser Grenzen nur die Stromdichte massgebend.

Wirkung von Zusätzen

Die Ursache, warum bei Säurezusatz nur fein krystallinische Niederschläge fallen, ist bisher durchaus nicht aufgeklärt. Es ist zwar eine Erklärung von Meidinger versucht worden, nach welcher die indirekte Ausscheidung des Metalls die Ursache sein soll, doch müssten dann bei anderen Substanzen ähnliche Wirkungen vorkommen. Versetzt man ein zehnprozentiges sogen. neutrales Bad mit 10 Prozent Natriumsulfat, so muss entsprechend der Leitungsfähigkeit des letzteren ein grosser Teil Kupfer indirekt durch Natrium ausgeschieden werden. Es wurde aber bei 0,8 Ampère Stromdichte ein ebenso grob krystallinischer und brüchiger Niederschlag erhalten, als ohne diesen Zusatz.

Schwefelsäure-Zusatz.

Was schliesslich die Menge der zugesetzten Schwefelsäure anbelangt, so zeigten diesbezügliche Versuche zwischen 2 und 8 Prozent Zusatz keinen Unterschied in der Textur des Niederschlages.

2. Bestimmung der Festigkeitsdaten von galvanoplastischen Kupferniederschlägen.

Zugfestigkeit

Die Feststellung von zahlenmässigen Festigkeitswerten für galvanoplastische Niederschläge ist mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden, und es war trotz bedeutenden Aufwands an Mühe nicht möglich, den vollständigen Zusammenhang zwischen den gefundenen Zahlen und den jeweiligen Erzeugungsmodulitäten herzustellen.

Eine grosse Schwierigkeit liegt zunächst in der Herstellung vollkommen tadelloser Platten von solchen Dimensionen, dass mit denselben die Proben angestellt werden können. Unregelmässigkeiten im Wachsen des Niederschlages, die Bildung von Kupferkörnern, welche, wenn auch nachträglich abgeschliffen, doch in ihrem an der Platte verbleibenden Reste andere Strukturverhältnisse zeigen müssen als die sie umgebenden, langsam wachsenden Teile, beeinflussen selbstverständlich die bei der Zerreissprobe gefundenen Zahlenwerte.

Die Erfahrung hat aber auch gezeigt, dass aus alten Bädern Kupfer von geringerer Festigkeit niedergeschlagen wird als aus neu

angesetzten Lösungen. Die Ursache dieser Erscheinung konnte bisher nicht aufgeklärt werden, da die chemische Analyse der alten Bäder, mit Ausnahme einer Spur Kupferoxydulsalz, welches nachweisbar war, keinen Unterschied gegen ein noch nicht gebrauchtes Bad erkennen liess. Höchst wahrscheinlich ist, dass die in schon gebrauchten Bädern stets vorhandene Trübung, welche von dem Anodenschlamm herrührt, einen nachhaltigen Einfluss auf den Niederschlag ausübt. Es ist aber auch sehr wahrscheinlich, dass Körper, welche dem Fütterungsmateriale der Zersetzungszellen, dem die Rückseite der Kathoden deckenden Lack u. s. w., entstammen, verunreinigt werden.

Aus diesem Grunde entsprechen auch jene Zahlenwerte nachstehender Resultate, welche sich auf Kupferproben beziehen, die aus lange Zeit im Gebrauch stehenden Bädern erhalten wurden, nicht den erreichbar besten Resultaten und können daher nur als Vergleichszahlen untereinander benutzt werden.

Die Herstellung sämtlicher Proben geschah in der Weise, dass auf eine ebene, versilberte, auf der Rückseite mit Asphaltlack überzogene Kupferplatte von bestimmten Dimensionen eine 0,8 bis 1,0 mm dicke Kupferschicht durch einen gemessenen, von einer Dynamomaschine gelieferten Strom niedergeschlagen wurde. Aus der Stromstärke und den Plattendimensionen wurde die Stromdichte gerechnet. Zwei Lamellen von je 50 mm Breite wurden aus dem mittleren Teil der erhaltenen Platte nach einer bestimmten Richtung ausgeschnitten und der Zerreissprobe unterworfen.

Nachdem das graphische Institut über Maschinen für derartige Versuche nicht verfügt, so wurden die Versuche im Gusshause des k. k. Artilleriearsenals vorgenommen.

Versuchsresultate über die Festigkeitsproben.

Die Tabelle im Anhange enthält die mittleren Werte aus je zwei Versuchen übersichtlich zusammengestellt.

Betrachtet man zunächst die Zahlenwerte jener Proben, welche aus Bädern gleicher Konzentration erhalten wurden, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die absolute Festigkeit nimmt mit der Stromdichte zu. Bei nicht ganz reinen Bädern ist die Differenz kleiner als bei Anwendung frisch angesetzter Lösungen. Die relativ höchsten Werte dürften bei 2,2 bis 3,0 Ampère Stromdichte liegen, während bei noch höheren Dichten wieder eine Abnahme der absoluten Festigkeit eintritt. Es erklärt sich dies dadurch, dass 4 Ampère schon nahe dem praktisch zulässigen Dichtenmaximum liegt und bereits die Tendenz vorhanden ist, sandiges Kupfer abzuscheiden. Diese Erscheinung tritt auch

nach kurzer Zeit ein, wenn man das in Bewegung befindliche Bad zur Ruhe kommen lässt.

2. Elastizitätsgrenze und elastische Streckung zeigen zwischen 10 bis 15 Ampère Stromdichte ein Maximum.

3. Die Zähigkeit des Metalles, welche durch die nach dem Reissen verbliebene Streckung repräsentiert wird, nimmt mit Zunahme der Stromdichte ab.

Der Maximalwert liegt unter 0,6 Ampère Dichte, doch lässt sich vermuten, dass bei sehr geringer Dichte wegen Hervortretens einer mehr krystallinischen Struktur die Zähigkeit abnehmen wird.

4. Die Härte nimmt mit der Stromdichte zu. Zu bemerken ist, dass die angewendete Methode der Härtebestimmung wohl bei dicken Lamellen ein richtiges Resultat giebt, dass aber bei dünnen Blechen Deformationen eintreten, welche die Bestimmungsmethode unsicher machen.

Untersucht man die Beziehungen, in welchen obige Werte zur Konzentration des Bades stehen, so bemerkt man, dass

1. die absoluten Festigkeiten fast unabhängig von der Zusammensetzung des Bades sind. Die Resultate der Versuchsreihe mit frisch angesetzten Bädern unterscheiden sich zwar wesentlich von jener mit alten Lösungen, in jeder Gruppe aber entsprechen gleichen Stromdichten auch nahezu gleiche Festigkeiten, gleichgültig, welche Konzentration auch den Bädern zukam. In der genannten Tabelle sind die gefundenen Daten graphisch dargestellt;

2. die Elektrizitätsgrenzen und elastischen Streckungen lassen dagegen ganz zweifellos den Einfluss der Badkonzentration erkennen, da mit Abnahme derselben auch eine Abnahme dieser Werte eintritt;

3. die Werte für die Zähigkeiten zeigen derartige Unregelmässigkeiten, dass sich ein Zusammenhang mit der Badkonzentration kaum erkennen lässt. Insbesondere stehen die Proben 10 und 11 ganz isoliert da. Die übrigen Zahlen lassen einerseits die alleinige Abhängigkeit von der Stromdichte erkennen, anderseits aber zeigen sie einen auffallenden Zusammenhang mit dem Verhältnisse, in welchem die Konzentration des Bades zur Stromdichte steht.

Die Resultate sind weiter unten angegeben. Zu dieser Tabelle sei folgendes erklärend hinzugefügt.

Die 1., resp. 2. Elastizitätsgrenze ist durch die Anzahl Kilogramme ausgedrückt, welche ein Stab von 1 qcm Querschnitt noch zu tragen vermag, ohne dass eine bleibende Streckung von 0,00001, resp. 0,0001 seiner Länge eintritt.

Die Härte ist durch die Kerbenlänge ausgedrückt, welche durch einen Meissel, auf den ein bestimmtes Fallgewicht wirkt, erzeugt

wird. Eine längere Kerbe entspricht daher einem relativ weicheren Kupfer und umgekehrt.

Die mit ↑ bezeichneten Lamellen sind aus der vertikal hängenden Platte nach lotrechter Richtung entnommen; mit ⟶ ist die darauf senkrechte Richtung bezeichnet. So zeigen:

Nr. 15 = 19,4 bei Anwendung von 20proz. Bade 4,00 Amp/qdm,
„ 18 = 19,4 „ „ „ 15proz. „ 3,23 „
„ 20 = 17,2 „ „ „ 10proz. „ 1,50 „
„ 21 = 19,7 „ „ „ 5proz. „ 1,30 „

Zu bemerken ist, dass für die Länge der Lamelle nach dem Reissen fehlerhafte Stellen im Materiale von grösstem Einflusse sein können, welcher Umstand zum Teil an den Unregelmässigkeiten schuld sein mag, welche die Werte für die Zähigkeit zeigen.

Aus diesen Untersuchungen muss geschlossen werden, dass für die Kohäsionsverhältnisse der galvanischen Niederschläge zum Teil lediglich die Stromdichte, zum Teil aber auch ihr Verhältnis zur Badkonzentration massgebend ist. Würde sich der elektrolytische Prozess vollkommen glatt abspielen, so wären höchstwahrscheinlich alle Eigenschaften des Niederschlages nur von der Stromdichte abhängig; durch diese wird die krystallinische Textur des Niederschlages bestimmt, und mit dieser müssen die Kohäsionswerte im Zusammenhang stehen. Da aber ohne Zweifel sekundäre Prozesse während der Elektrolyse vor sich gehen, deren Intensität aber von dem Verhältnisse der Stromdichte zur Badekonzentration abhängt, so beeinflusst auch dieses die Eigenschaften des gefällten Metalles.

Für die Praxis ergeben sich aus obigen Thatsachen folgende Regeln:

1. Soll Kupfer von grosser absoluter Festigkeit und Härte niedergeschlagen werden, und wird auf grosse Zähigkeit weniger Gewicht gelegt, so sind hohe Stromdichten (2 bis 3 Ampère) anzuwenden. Die Badflüssigkeit muss in diesem Falle selbstverständlich thunlichst konzentriert sein (20 Prozent).

2. Verlangt man Kupfer von möglichst grosser Zähigkeit, und sind Härte und Festigkeit von weniger Wichtigkeit, so werden Stromdichten von 0,6 bis 1,0 Ampère zweckentsprechend sein. Als Badflüssigkeit wird man eine 15 bis 18prozentige Lösung wählen.

Die absolute Festigkeit eines guten galvanischen Niederschlages kommt der kalt gehämmerten Platte sehr nahe, und die Elektrizitätsgrenze liegt bei einzelnen Proben des ersteren sogar bedeutend höher.

Bezüglich der Zähigkeit übertreffen alle galvanischen Niederschläge die gewalzte Masse um ein Bedeutendes, was zweifellos sehr beachtenswert erscheint.

Wie Versuch Nr. 12 zeigt, ist die Kohäsion eines auf einer vertikal hängenden Platte erzeugten Niederschlages durchaus nicht nach jeder Richtung dieselbe. Festigkeit, Elastizitätsgrenze, ganz besonders aber die Zähigkeit sind in lotrechter Richtung am grössten. Dieser Umstand ist nur durch Lagerung der Krystalle zu erklären, welche durch den aufwärts ziehenden Flüssigkeitsstrom beeinflusst wird. Diese Thatsache ist insofern von praktischem Wert, als man bei einem rationellen Vorgange die abzuformenden Gegenstände in einer zweckentsprechenden Lage in das Bad einhängen wird. Druckplatten werden daher stets in der Weise zu erzeugen sein, dass der feste Zusammenhang des Metalles in der Richtung liegt, nach welcher die Platte die Druckpresse passiert.

Versuch Nr. 23 ist eine mit aller Sorgfalt im Daniellschen Trogapparate hergestellte Platte. Der Apparat war mit sogen. englischen Vitriol beschickt, die gemessene Stromdichte war 0,25 Ampère. Absolute Festigkeit und Zähigkeit bleiben zwar hinter der mit dynamoelektrischer Maschine erzeugten Proben zurück, doch ist dieser Niederschlag mit Rücksicht auf die Erzeugungsart als eine ganz besonders schöne Leistung zu bezeichnen.

Beilage V der Hüblschen Original-Abhandlung zeigt die Deformation, welche verschiedene Niederschläge bei der Zerreissprobe erlitten. Höchst bemerkenswert sind die Proben 2 und 3, welche das gewalzte Kupfer bezüglich der Elastizitätsgrenze übertreffen und dennoch ein überraschend schönes Verhalten beim Zerreissen zeigen.

Arbeiten von Foerster und Seidel 1899.

Foerster und Seidel[1]) beschäftigten sich später ebenfalls mit diesen Vorgängen und zeigen ihre Resultate volle Übereinstimmungen mit denen Hübls. Einen wesentlich neuen Faktor deckten jedoch diese beiden Forscher in dem Einfluss der Temperatur der Elektrolyten auf die physikalischen Eigenschaften des Kathodenkupfers auf.

Es wurden folgende Werte gefunden:

Temperatur des Elektrolyten Grad C.	Mittlere Badspannung = Volts	Festigkeit[2]) (Reisslänge) Kilometer	Zähigkeit[2]) (Bruchdehnung) Prozent
20	0,32	2,15	9,12
40	0,25	2,67	26,00
60	0,20	2,69	13,50
Aus Mansfelder Elektrolytkupfer gezogener Draht (Messung von H. Fischer[3]))		2,83	31,00

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 508 ff.

2) Die Messungen wurden am Institut für mechanische Technologie in Dresden vom Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Hartig ausgeführt.

3) Civilingenieur 1884, 398.

Somit erweist sich die Temperatur von 35 bis 40 Grad C. als die geeignetste, während eine Temperatursteigerung eine Abnahme der Zugfestigkeit des Kupfers verursacht. Worin die günstige Wirkung der höheren Temperatur auf das Gefüge des elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfers begründet ist, wurde bisher noch nicht ermittelt. Foerster[1]) ist der Ansicht, dass die Temperatur der Lösung auf die Grösse und Gleichmässigkeit des Krystallkornes des elektrolytisch abgeschiedenen Kupfers und somit auf dessen Gefüge bestimmend einwirkt, und führt zwei Versuche an einem Bade an, welches die dem Kupfervitriol äquivalente Menge von Glaubersalz neben dem sonst verwendeten Schwefelsäurezusatz enthält.

Temeratur des Elektrolyten Grad C.	Festigkeit (Reisslänge) Kilometer	Zähigkeit (Bruchdehnung) Prozent
20	2,46	15,20
40	1,96	10,82

Hieraus ist zu entnehmen, dass bei Alkalisulfatzusatz die erhöhte Temperatur die physikalischen Eigenschaften des Kupfers ungünstig beeinflusst, dass hingegen bei 20 Grad C. gegen Lösungen ohne Alkalisulfatzusatz die Resultate günstiger waren.

Die heute in Gebrauch stehenden Galvanoplastikbäder sind nach den Prinzipien obiger Arbeiten zusammengesetzt und bildeten Hübls und Foersters Arbeiten die Grundlage für den heutigen Standpunkt der Galvanotechnik des Kupfers. Die neueren Arbeiten betreffen zumeist die Beschleunigung der Herstellungsweise des Kupferniederschlages und wurde unter Zugrundelegung der früheren Arbeiten von Carl Polenz und dem Verfasser[2]) das galvanoplastische Kupferbad des praktischen Betriebes in der Weise modifiziert, dass eine wesentliche Beschleunigung der Niederschlagsarbeit ohne Gefährdung der Qualität des Kathodenproduktes ermöglicht wurde.

Schnell-Galvanoplastik.

Während Carl Polenz eine Lösung von 350 g Kupfervitriol pro Liter Wasser verwendet und die Lösung auf etwa 30 Grad C. erwärmt (nach Mitteilung eines Wiener Institutes für Galvanotechnik), verwendet Verfasser ein Bad folgender Zusammensetzung:

Wasser . . . . 1 Liter,
Kupfervitriol . . . . 250 g,
Schwefelsäure . . . . 7,5 g,
Alkohol . . . . 5 g.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 511.

2) Wilh. Pfanhauser: „Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung", 4. Aufl., 1900.

Dieses Bad besitzt einen spezifischen Widerstand von 1,6 Ohm und einen Temperatur-Koëffizienten von 0,0096. Die Temperatur betrage etwa 20 Grad C.; doch sind Temperaturerhöhungen, wie sie die hohen Stromdichten (bis 10 Amp/qdm) mit sich bringen, wenn sie 30 Grad C. nicht übersteigen, vollständig gefahrlos, auf den Niederschlag sogar von günstigem Einfluss. Der Elektrolyt wird durch eingeblasene Luft in Bewegung erhalten, wodurch ständig konzentrierte Kupferlösung an die Kathode gelangt und gleichzeitig die Lösung gekühlt wird, so dass an Kühlwasser gespart werden kann.

Altes Ba

Das Bad der alten Zusammensetzung für Galvanoplastik ist:

Wasser . . . . 1 Liter,
Kupfervitriol . . . . 200 g,
Schwefelsäure . . . . 30 „

spezifischer Badwiderstand 0,93 Ohm, Temperatur-Koëffizient 0,0112 [1]).

Kraftbed für di Kupfera scheidun

Vergleicht man die später behandelten Stromverhältnisse für das gewöhnliche und für das Schnell-Galvanoplastikbad Pfanhausers, so stellt sich der Kraftaufwand für 1 kg abzuscheidendes Kupfer bei einer Elektroden-Entfernung von 10 cm wie folgt:

Bei Stromdichten von Amp/qdm	Im gewöhnlichen Plastikbade PS/Std.	Im Pfanhauserschen Schnell-Galvanoplastikbad PS/Std.
0,5	0,67	—
1,0	1,34	—
1,5	2,01	—
2,0	2,68	4,60
3,0	—	6,90
4,0	—	9,20
5,0	—	11,50
6,0	—	13,80
7,0	—	16,10
8,0	—	18,40
9,0	—	20,70
10,0	—	23,00

Der Kraftbedarf verhält sich also proportional dem spezifischen Widerstand des Elektrolyten, solange keine Polarisationserscheinungen, d. h. das Auftreten einer gegenelektromotorischen Kraft die Berechnung kompliziert. Wenn das Pfanhausersche Schnell-Galvanoplastikbad längere Zeit im Betriebe steht, so verarmt der Elektrolyt an freier Schwefelsäure, und ist daher zeitweise Schwefelsäure nachzusetzen.

1) Nach Messung des Verfassers.

IV. Verhalten des Anodenkupfers.

Anodenschlamm.

Auch hierüber hat bereits Hübl scharfe Beobachtungen gemacht und liegen auch von Foerster eingehende Mitteilungen über den Anodenschlamm in den Bädern vor. Weiteres schrieb Max Herzog von Leuchtenberg über die schlammigen Rückstände, die sich beim elektrolytischen Auflösen des Anodenkupfers ergaben. Das Handelskupfer, welches nicht elektrolytisch dargestellt ist, enthält Beimengungen der verschiedensten Elemente, von denen ich *Au*, *Ag*, *As*, *Sn*, *Pb*, *Fe*, *Ni*, *S* u. s. w. anführe, die aus der Kupferaffinerie bekannt sind.

Aber auch das elektrolytisch dargestellte Kupfer, wenn es nicht vor dem Gebrauche abermals gewalzt wird, liefert einen rötlichen Schlamm, der bereits im Jahre 1875 von Kick[1]) untersucht wurde, wobei festgestellt wurde, dass dieser aus 60 Prozent metallischem Kupfer und etwa 40 Prozent Cu_2O bestand.

Hübl teilt die Ansicht F. Kicks nicht, indem er schreibt: Wäre die Anschauung von F. Kick richtig, so müsste ein Teil der abgeschiedenen SO_4-Gruppe in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfallen. Der Gehalt an freier Schwefelsäure müsste also nach längerem Gebrauche eines Bades zunehmen. Da die Menge des sich bildenden Schlammes bei Anwendung elektrolytisch dargestellter Anoden durchaus keine geringe ist, so war es von Interesse, diese Erscheinung nochmals zu untersuchen.

Bezüglich käuflicher Kupferplatten bestätigen die gefundenen Resultate vollständig die Angaben Leuchtenbergs. Die Menge des sich bildenden schwarzen Schlammes hängt fast nur von der Reinheit des Metalles ab und ist bei den gegenwärtig im Handel vorkommenden besseren Kupferarten gering. Bei galvanischen Anoden jedoch scheidet sich eine weitaus grössere Menge eines lichtbraunen Schlammes ab, welcher vollkommen frei von fremden Metallen gefunden wurde. Nach dem Auswaschen und Trocknen entsteht eine schwere, dichte, zerreibliche Masse, die unter dem Polierstahl leicht Kupferglanz annimmt. Unter dem Mikroskop bemerkt man fast durchaus mehr oder minder gut erhaltene Kupferkrystalle.

Zusammensetzung des Anodenschlammes bei Verwendung reiner Anoden.

Wiederholt angestellte chemische Analysen ergaben, dass dieser Anodenrückstand fast nur aus reinem Kupfer besteht. Zur Bestimmung des etwa vorhandenen Sauerstoffs wurde nach der von Hampe[2]) angegebenen Methode „Bestimmungen des Gewichtsverlustes bei dem

1) Dingler pol. J. **218**, 219.
2) Zeitsch. f. anorgan. Chemie **13**, 202.

Glühen im Wasserstoffstrom“ verfahren. Bei zwei Proben konnte kein Sauerstoff konstatiert werden, Kupferoxydul könnte daher höchstens spurenweise zugegen gewesen sein. Wird aber das Auswaschen und Trocknen des Kupferschlammes nicht mit der nötigen Vorsicht vorgenommen, so beginnt er sich gelblich zu färben, und dann lassen sich allerdings grössere Mengen Oxydul nachweisen. So zeigte eine Probe eines zum Teil oxydierten Schlammes einen Gehalt von 4,7 Prozent Kupferoxydul.

Der Rückstand galvanischer Anoden besteht somit lediglich aus mikroskopisch kleinen Kupferkrystallen, welchen die Eigenschaft zukommt, als negative Elektrode bei der Elektrolyse unverändert zu bleiben. Höchstwahrscheinlich befinden sich diese in einem Zustande der Passivität, welche durch eine unendlich dünne Oxydulschicht — die analytisch nicht mehr nachweisbar ist — bedingt wird. Dass gerade nur das galvanische Kupfer diese Erscheinung zeigt, lässt sich nur aus der ganz eigentümlichen krystallinischen Struktur dieses Metalles erklären.

Einflus Ano schla auf Nie sch

Dieser sich bildende Kupferschlamm ist für den Galvanoplastiker eine höchst unangenehme Erscheinung, da er namentlich in bewegten Bädern eine Trübung derselben veranlasst, sich in den fallenden Niederschlag einlagert, zu rauhen Schichten Veranlassung giebt und die Kohäsion des Metalles verringert.

Aus diesem Grunde wird man auch für Anoden jedenfalls dem käuflichen gewalzten Plattenkupfer den Vorzug geben müssen.

Alle bisher gemachten Bemerkungen über den Anodenschlamm beziehen sich auf saure Bäder. Bei Anwendung von sogen. neutralen Bädern kann man dagegen, besonders bei hohen Stromdichten, die Oxydulbildung thatsächlich beobachten. Die Anode nimmt in diesem Falle an einzelnen Stellen eine deutlich rotgelbe Farbe an, und zeigt unter diesen Umständen das Bad nach der Elektrolyse eine Änderung seiner Acidität.

Auch Foerster findet nur geringe Mengen von Kupferoxydul. Dagegen beobachtete er bei erhöhter Temperatur eine bedeutende Vermehrung des Anodenschlammes, besonders dann, wenn die Kupferanode (es wurde gewalztes Kupfer verwendet!) in Pergamentpapier eingehüllt wurde. Der Anodenschlamm bestand ebenfalls aus kleinen Kryställchen reinen Kupfers.

Foerster erklärt die Bildung dieser Kryställchen in der Weise, dass durch die Anodenumhüllung mit Pergamentpapier naturnotwendig die Konzentration innerhalb der Umhüllung steigen muss und damit

die Tendenz des Anodenkupfers, einwertige $\overset{+}{Cu}$-Ionen in die Lösung zu senden, wodurch in der unmittelbaren Nähe der Anode Kupfersulfat entsteht.

$$2\,\overset{+}{Cu} = \overset{++}{Cu},$$

$$\overset{++}{Cu} + Cu = \overset{+}{Cu}_2\,SO_4,$$

$$\overset{+}{Cu}_2\,SO_4 = \overset{+}{Cu}\,SO_4 + Cu.$$

Polarisationserscheinungen.

Verfasser hat beobachtet, dass bei Anwendung von Umhüllungen, wie Pergamentpapier, Seide u. s. w., bald nach Stromschluss die sonst konstant bleibende Stromdichte sinkt und erst bei einem geringen Bruchteil eines Ampère konstant bleibt. Da es aber wünschenswert ist, zumal bei bewegten Bädern, den Anodenschlamm aus der Lösung dauernd fernzuhalten, um die physikalischen Eigenschaften des Kathodenkupfers nicht herabzumindern, so stellte ich Versuche an, um eine geeignete Umhüllung zu finden, welche dicht genug ist, um den feinen Schlamm zurückzuhalten, hingegen genügend durchlässig ist, um ein (besonders bei hohen Stromdichten!) allzu rasches Ansteigen der Konzentration innerhalb der Anodenumhüllung zu vermeiden, und zeigte sich der nicht zu dicht gewebte Flanellstoff als das einzig brauchbare Mittel. Selbst bei Stromdichten von 8 Ampère pro Quadratdecimeter war keine Spur eines Sinkens der Stromdichte zu bemerken, wenn die Anoden mit Flanell umhüllt waren, und blieb die Lösung derartig rein von Kupferschlamm, selbst wenn die sonst so gefürchteten Elektrolyt-Kupferanoden verwendet wurden, dass Platten von 4 bis 5 mm Stärke bei einer Stromdichte von 8 Ampère, erzeugt werden konnten, welche nur ganz geringe Unebenheiten an der Niederschlagsfläche zeigten.

V. Konstanten der Bäder, sowie der Metallniederschläge und deren Berechnung.

Der Betrieb technischer Anlagen für die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege muss begreiflicherweise derart eingerichtet sein, dass sich auch der Arbeiter sofort darüber klar werden kann, ob seine Bäder richtig arbeiten oder nicht. Es muss aus diesem Grunde jedes Bad mit Ampère- und Voltmesser ausgerüstet sein, sowie erforderlichenfalls mit einem Regulierwiderstand, der entweder parallel zum Bad oder mit diesem in Serie geschaltet

sein kann. Hierüber später. Da man dem gewöhnlichen Arbeiter, der das Bad bedient, nicht zumuten können wird, mit spezifischem Badwiderstand, Stromdichte u. s. f. zu rechnen, so muss man ihm in der Zeigerstellung seiner Instrumete präzise Daten geben, aus denen er auf die richtige Funktion seiner Bäder schliessen kann. Dagegen sollen die Konstanten der Bäder dem Betriebsleiter bekannt sein, und will ich daher an dieser Stelle die Bestimmungsmethode kurz rekapitulieren.

Bestimmu des spe fische Wider- standes

In Fig. 1 bedeute AA_1 einen ausgespannten Draht aus Konstanten, der als Messdraht dient und mit einer Millimeterskala versehen ist. Vom Punkte A aus wird eine Leitung zum Arrhenius-Gefäss W abgezweigt, welches die zu bestimmende Lösung aufnimmt, und welches über B mit einem Stöpselrheostat R in Verbindung steht, der wieder seinerseits an das andere Ende A_1 des Messdrahtes angeschlossen ist. Zwischen dem Punkte B und dem verschiebbaren Messdrahtkontakt K ist ein Bellsches Hörtelephon T eingeschaltet, welches durch den im Induktorium erzeugten Wechselstrom zum Tönen kommt, solange ein Strom durch das Telephon fliesst. Durch geeignete Stöpselung von Widerständen im Stöpselrheostat R bei entsprechender Verschiebung des Kontaktes K kann man den Strom in der Telephonleitung zum Verschwinden bringen, indem man das Potentialgefälle BR in den beiden Stromkreisen abgleicht. Es besteht dann das Widerstandsverhältnis:

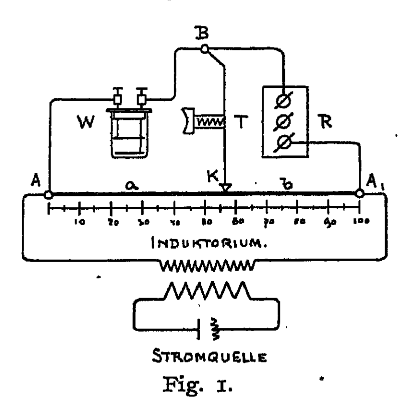


Fig. 1.

$$a : b = W : R,$$

wenn a und b die beiden Strecken $A—R$, resp. $R—A$, in Millimetern gemessen, bedeuten und die Annahme begründet ist, dass der Widerstand des Messdrahtes den einzelnen Teilstrecken proportional ist[1]). Aus obiger Proportion berechnet sich der unbekannte Widerstand W der Flüssigkeit, welche zwischen den beiden platinierten Elektroden[2]) des Arrhenius-Gefässes eingeschlossen ist, zu:

$$W = \frac{a}{b} \cdot R.$$

1) Eventuell ist der Messdraht besonders zu kalibrieren.

2) Siehe Kohlrausch und Holborn.

Um nun aus diesem ermittelten Werte W den spezifischen Widerstand W_S des Elektrolyten zu erhalten, wenn man die praktische Einheit eines Flüssigkeitswürfels von 1 dcm Seitenlänge zu Grunde legt, hat man den gefundenen Wert W durch die Widerstandskapazität γ des Messgefässes zu dividieren:

$$W_S = \frac{W}{\gamma}.$$

γ ist das Verhältnis $\frac{l}{q}$, wenn l und q die Länge und den Querschnitt des Stromlinienweges vorstellen. Dieses Verhältnis $\frac{l}{q}$, die Widerstandskapazität des Messgefässes genannt, kann nur durch eine Aichungsmanipulation genau bestimmt werden, indem man eine Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Widerstand in das Gefäss füllt und den Widerstand misst, den diese Aichungsflüssigkeit im Gefäss besitzt. Es ist dann:

$$\frac{l}{q} = \gamma = \frac{W}{W_S}.$$

Als Beispiel diene folgendes:

Es wurde γ mit 0,2 ermittelt und es ergäbe sich bei der Messung einer unbekannten Flüssigkeit ein Widerstand $W = 0{,}3\ \Omega$, dann errechnet sich der spezifische Widerstand W_S zu:

$$W_S = \frac{0{,}3}{0{,}2} = 1{,}5\ \Omega.$$

Was die weiteren zu beobachtenden Details betrifft, wie: Auswahl der Aichflüssigkeit, Wahl der Gefässform u. s. w., so verweise ich auf das bereits angeführte Werk von Kohlrausch und Holborn, „Das Leitvermögen der Elektrolyte".

Berechnung der Badspannung.

Kennt man nun aber den spezifischen Badwiderstand, so kann man aus den Elektrodenabmessungen und deren Entfernung voneinander den totalen Badwiderstand W_B einer elektrolytischen Zelle berechnen:

$$W_B = \frac{W_S \cdot l}{q}.$$

Hierin ist q der wirksame Leitungsquerschnitt und l die mittlere Entfernung der Elektrodenflächen voneinander, beide in Quadratdecimetern, resp. Decimetern ausgedrückt. Um durch den Badwiderstand W_B eine Stromstärke J hindurchzutreiben, ist eine Potentialdifferenz E nötig, die sich mit

$$E = J \cdot W = \frac{J \cdot W_S \cdot l}{q} \text{ Volts}$$

berechnet. Setzt man für J/q den Ausdruck ND_{100}, das ist die Stromdichte pro Quadratdecimeter, und berücksichtigt man gleich-

zeitig die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur, so kommt man zur Gleichung:

$$E = ND_{100} \cdot l \cdot W_S \, (1 \mp \alpha t).$$

Tritt bei einem galvanischen Prozess eine gegenelektromotorische Kraft ξ auf, dann ist deren Grösse (in Volts ausgedrückt) auf die rechte Seite der Gleichung hinzuzusetzen, so dass wir die Gleichung der Badspannung erhalten:

$$E = ND_{100} \cdot l \cdot W_S \, (1 \mp \alpha t) + \xi.$$

Das Di wachst galvani Nied schlä

Für das Anwachsen der Niederschlagsdicke galvanischer Niederschläge ist die angewendete Stromdichte und die Zeitdauer der Elektrolyse massgebend. Ein dritter Faktor ist das elektrochemische Äquivalent des Niederschlagsmetalles in der in Frage kommenden Lösung. So giebt es bekanntlich für Kupfer zweierlei Abscheidungsmöglichkeiten, je nachdem man Cupro- oder Cupri-Salzlösungen verwendet. Nach dem Faradayschen Gesetz scheiden 96540 Coulomb ein Gramm-Äquivalent eines Metalles ab, oder es sind hierzu rund 26,8 Ampèrestunden erforderlich, wenn man praktische Masseinheiten annimmt.

So ist das elektrochemische Äquivalent Ae, auf die Ampèrestunde bezogen,

für Cupro-Salzlösungen 2,372,
„ Cupri- „ . . . . 1,186.

Die in einer bestimmten Zeit t bei einer Stromstärke i und einer Stromausbeute σ (in Prozenten) erhaltbare Gewichtsmenge G ist dann:

$$G = Ae \cdot i \cdot t \cdot \frac{\sigma}{100}.$$

Die Dicke D, welche durch dieses Metallquantum auf einer Kathode von der Oberfläche O pro Quadratdecimeter erzielt wird, ist dann:

$$D = \frac{Ae \cdot i \cdot t \cdot \sigma}{s \cdot O \cdot 1000} = \frac{Ae \cdot ND_{100} \cdot t \cdot \sigma}{s \cdot 1000} \text{ mm},$$

wenn s das spezifische Gewicht des niedergeschlagenen Metalles bedeutet. Aus dieser Gleichung kann man leicht jeden einzelnen Wert ermitteln. So berechnet sich die erforderliche Zeitdauer, während welcher eine gegebene Stromdichte wirken muss, um einen gewünschten Niederschlag zu erzeugen, zu:

$$t = \frac{D \cdot s \cdot 1000}{Ae \cdot ND_{100} \cdot \sigma} \text{ Stunden}$$

oder die anzuwendende Stromdichte ND_{100} zu:

$$ND_{100} = \frac{D \cdot s \cdot 1000}{t \cdot Ae \cdot \sigma} \text{ Ampère.}$$

Zahlenmässige Angaben sind in den späteren Tabellen enthalten, und verweise ich auf diese.

VI. Technische Anlagen.

Bevor ich zu den praktischen Ausführungen der verschiedenen Verfahren übergehe, möchte ich noch einige Anhaltspunkte über die Ausrüstung der erforderlichen Anlagen geben, die dem Techniker nicht unerwünscht sein dürften. Vor allem die Stromquelle. Man geht höchst selten über 15 Volt Klemmenspannung der Dynamomaschine, weil die Isolationsverhältnisse grössere Spannungen wegen der damit zusammenhängenden Erdschlüsse nicht zulassen. Wir haben es durchweg mit gut leitenden Flüssigkeiten zu thun, welche bei der Manipulation des Ein- und Aushängens der Kathoden naturnotwendig verspritzt werden und zu Erdschlüssen Anlass geben können.

Strom-quelle.

Badtröge.

Die Tröge für die Elektrolyte werden fast ausnahmslos aus Lärchen- oder Pitch-pine-Holz hergestellt, selten kommen Gefässe aus Steinzeug oder Cement zur Anwendung. Die Holzbassins haben vor allem den Vorteil der geringen Gefahr gegen Bruch, ausserdem lassen sich an Holzgefässen leicht Nebenapparate anbringen, wie Lagerungen für Bewegungsapparate und dergl.

Fig. 2 zeigt eine Holzwanne, wie solche in Metallpapierfabriken zur Anwendung kommen. Solche Bassins werden zumeist nach Inhaltseinheiten berechnet, und gebe ich nachstehend Annäherungspreise, welche den Durchschnitt der verschiedenen Preise darstellen.

Bassins bis zu einem Inhalt von	Kosten pro 1 Liter Inhalt
100 Liter	30 Pfg.
von 100— 150 „	20 „
„ 150— 200 „	18 „
„ 200— 250 „	16 „
„ 250— 300 „	14 „
„ 300— 400 „	12 „
„ 400— 500 „	11 „
„ 500— 600 „	10 „
„ 600— 800 „	9 „
„ 800—1000 „	8,5 „
über 1000 Liter	7,5—8 „

Es empfiehlt sich, die Wannen auf cementiertem Boden aufzustellen, damit sich nicht, wie dies auf Holzboden oder ähnlichem vorkommt, die Wannen verziehen und dann leicht rinnen.

Bäderschaltung

In grösseren Betrieben, in denen bestimmte Objekte gleicher Art hergestellt werden, wird sich aus mehrfachen Gründen die Serienschaltung der Bäder empfehlen, weil dadurch die Produktion gleichmässiger ausfällt. Es liegt in der Serienschaltung eine gewisse Garantie, dass die Kathoden gleichviel Metall aufnehmen, daher zu gleicher Zeit fertig werden und von gleicher Qualität sein müssen. Als selbstverständlich ist angenommen, dass die Elektrodenflächen in den Bädern gleich seien.

Serienschaltung

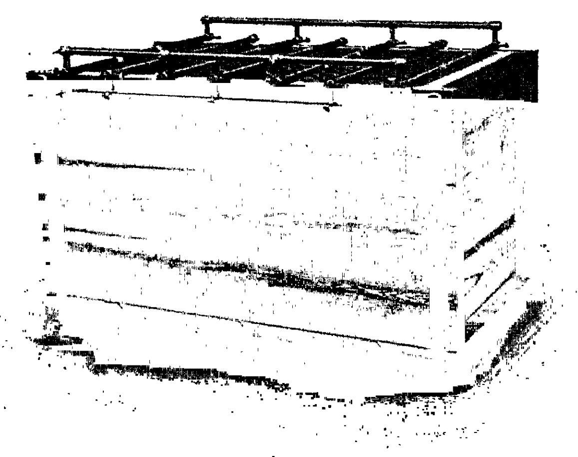


Fig. 2.

Kommen aber wesentliche Differenzen in der Grösse der Objekte vor, so dass selbst bei Vereinigung mehrerer kleiner Objekte zu einer Badbeschickung die Möglichkeit vorhanden bleibt, dass Ungleichmässigkeiten in störender Weise auftreten, dann greift man entweder zur Parallelschaltung oder verwendet besondere Regulierwiderstände, welche parallel zu jedem einzelnen der in Serie verbundenen Bäder geschaltet werden. Diese Rheostate haben dann im Verein mit dem Badwiderstand den normalen Widerstand eines Badtrog-Elementes herzustellen.

Eine schematische Darstellung einer derartigen Anlage ist in Fig. 3 ersichtlich. *DM* ist die stromliefernde Dynamomaschine. *AM* das Hauptampèremeter. Es sind von den neun Bädern je drei zu einer Gruppe parallel geschaltet und die drei Gruppen in Serie. Zu jeder Serie ist ein Regulierwiderstand *RW* I, *RW* II, resp. *RW* III parallel geschaltet.

Ist z. B. W der Totalwiderstand eines einzelnen Bades, W_1 derjenige Widerstand, welcher im Bade bei einer kleineren Kathodenfläche herrscht, dann ist dieser Vergrösserung des Widerstandes in dem einen in der Serie befindlichen Elemente derjenige Widerstand W_2 parallel zuzuschalten, welcher in Gemeinschaft mit dem Widerstande W_1 wieder den normalen Widerstand W ergiebt.

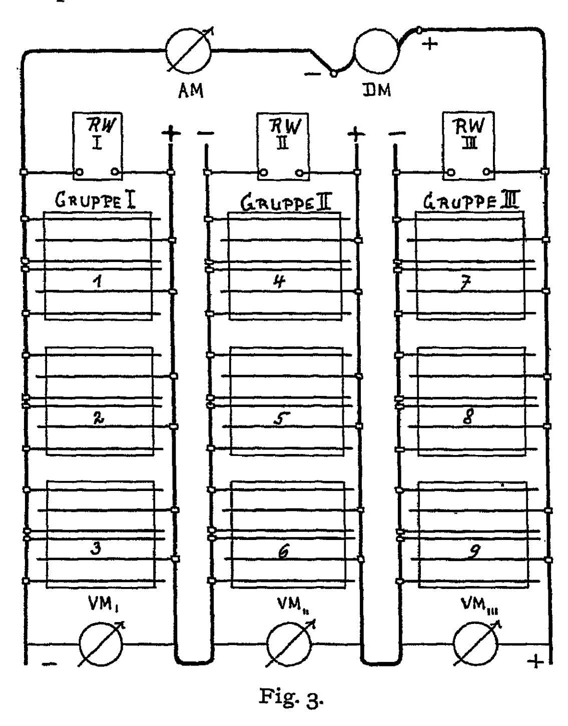


Fig. 3.

Die Schaltung muss daher der Bedingung entsprechen:

$$W = \frac{W_1 + W_2}{W_1 \cdot W_2}.$$

Durch einen an die Enden des Rheostaten angeschlossenen Voltmesser kann der Arbeiter sehen, ob die Abgleichung richtig erfolgt ist, indem dann im Bade die normale Stromdichte herrscht, wenn die Voltmesser der einzelnen Bäder gleich ausschlagen. Ist die Angabe des Voltmessers kleiner als die normale Badspannung, dann geht ein zu grosser Zweigstrom durch den Rheostaten, ein zu kleiner durch das Bad, und arbeitet letzteres mit einer zu kleinen Stromdichte; man hat in diesem Falle durch richtige Hebelstellung des Rheostaten so viel Widerstand zuzuschalten, bis der Voltmesser die normale Badspannung anzeigt.

Parallelschaltung der Bäder

Bei Parallelschaltung der Bäder werden die Regulierwiderstände mit den Bädern in Serie geschaltet, so dass der Badstrom die Spiralen des Rheostaten zu durchlaufen hat. Es ist damit das Mittel geschaffen, die Netzspannung E auf die normale Badspannung e herabzuregulieren oder gegebenenfalls, wenn bei geringer Kathodenfläche ein Missverhältnis zwischen Kathoden- und Anodenfläche vorkäme, die Badspannung auf einen geringeren Wert zu reduzieren, um trotzdem die normale Stromdichte zu erzielen.

Der Regulierwiderstand nimmt dann die Spannung $(E\text{-}e)$ auf, d. h. er erzeugt in seinen Wirkungen dieses Spannungsgefälle, wenn der Badstrom ihn durchfliesst. Sein maximaler Widerstand beträgt daher:

$$W_{\max} = \frac{E - e_1}{i_{\min}}.$$

Fig. 4 zeigt diese Schaltung auf zwei Bäder angewendet. BR_1 und BR_2 sind die Badstromregulatoren für die Bäder B_1 und B_2. Die Voltmeter VM_1 und VM_2 sind zu den Elektroden parallel geschaltet. a und b sind die Hauptleitungen, DM die Centraldynamo, MW die Nebenschlusswicklung, NR der Nebenschlussregulator, BS die Bleisicherung, AM der Hauptampèremesser, HA ein einpoliger Handausschalter und VU ein Voltumschalter für den Voltmesser VM. Die Netzspannung E, welche bei der Hebelstellung 2 des Voltumschalters gemessen werden kann, ist durch den Nebenschlussregulator konstant zu halten, und wird die Badspannung mit Hilfe der Regulatoren BR_1 und BR_2 erteilt.

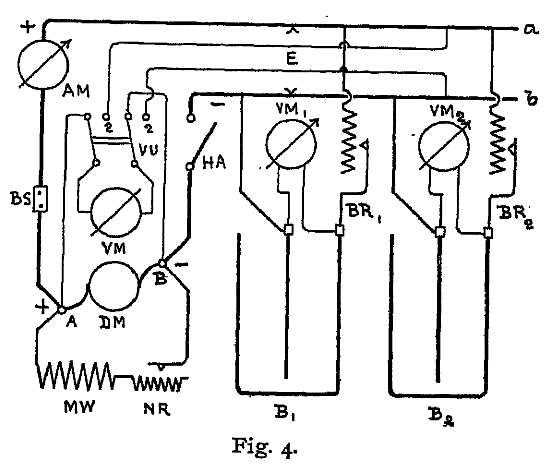


Fig. 4.

Die Leitungsanlage.

Es kann natürlich nicht Sache dieses Werkes sein, die Berechnung der Leitungsanlage zu behandeln. Ich beschränke mich darauf, dass als Norm angenommen wird: Der Spannungsabfall in den Leitungen soll nicht grösser als 7,5 Prozent sein von der Klemmenspannung der Dynamomaschine, ob Parallel- oder Serienschaltung angewendet wird. Günstiger fällt selbstredend, wenn man den finanziellen Standpunkt einnimmt, die Anlage mit Serienschaltung aus, weil der Querschnitt wesentlich geringer ist und auch die Kontakte schwächer sein können.

Dagegen ist bei Parallelschaltung die Isolation einfacher, und wird sich daher in Fabrikbetrieben eine gemischte Schaltung, wie in Fig. 3 gezeichnet, am besten eignen.

VII. Besondere Vorrichtungen für bestimmte Zwecke.

Erzielung gleichmässiger Niederschläge.

Stromlinienstreuung.

Lässt man den Strom, ohne besondere Vorkehrungen zu treffen, von einer beliebig grossen Anode auf eine kleinere Kathode übergehen, so findet man oft, dass sich die Ränder oder solche Stellen der Kathode, die der Anode näher hängen, stärker mit Metall belegen als andere. Die Erklärung hierfür ist folgende: Die einzelnen Flächenelemente der Kathode und die der Anode bilden im Verein mit den zugehörigen Querschnitten des Elektrolyten einen Gesamtwiderstand W, der durch Parallelschaltung der einzelnen Widerstandselemente w gebildet wird. Nach Kirchhoff muss sich aber der Gesamtstrom J im Verhältnis des Leitvermögens der einzelnen Widerstandselemente verteilen. Bei überall gleicher Entfernung der Kathodenelemente von den Anodenelementen (diese etwa mit 1 qcm angenommen) ergiebt sich auch eine Gleichheit der einzelnen Widerstandselemente, welche die Grösse:

$$w = \frac{l \cdot 100}{k \cdot q} \text{ Ohms}$$

haben, wenn l die Elektrodenentfernung der Elemente in Dezimeter, k das Leitvermögen des Elektrolyten, bezogen auf 1 cdcm, und q den Querschnitt (je 1 qcm) der leitenden Flüssigkeit bedeutet.

Für den Fall, dass Anode, sowie Kathode die Endflächen eines elektrolytischen Troges vollständig und parallel zu einander abgrenzen und im Flüssigkeitsspiegel nach oben abgeschlossen werden, stimmt die Gleichheit aller Widerstandselemente. Tritt aber die Möglichkeit ein, dass über die Kathodenränder hinaus noch ein gewisser Leitungsquerschnitt im Elektrolyten hinzukommt, welcher keine planparallele Begrenzung durch die Elektroden erhält, dann tritt Stromlinienstreuung ein, indem alle diejenigen Widerstandselemente auf den Kathodenrand entfallen, welche durch die mittlere Kurvenlänge, in der der Stromübergang seitlich der Elektroden erfolgt, und die Summe

der Querschnitte des leitenden Elektrolyten gebildet werden. Die Folge davon ist, dass durch Konzentration dieser Summe:

$$\Sigma \frac{l \cdot 100}{kq}$$

auf die Kathodenränder dort die Stromdichte steigen muss, wodurch bereits eine Ungleichheit des Dickenwachstums stattfindet.

Ähnlich liegt der Fall, wenn durch vorspringende Teile der Kathoden oder der Anoden die Länge l der Widerstandselemente verringert wird. Dann steigt in dem zugehörigen Elektrodenflächen-Element die Stromdichte und vergrössert sich die Wirkung der Elektrolyse auf der Kathode oder Anode.

Gleichmässige Niederschläge. Fletchers Methode. 1892.

Gleichmässige Niederschläge erreicht Fletcher[1]) dadurch, dass er die Kathode sich drehen lässt und die Anoden von ersterer in bestimmter Entfernung anordnet. Hierzu sei bemerkt, dass durch graphische Berechnung der verschiedenen Entfernungen für die Anoden die Methode Fletchers sich verbessern würde.

Engelhardts Methode. 1895.

Engelhardt[2]) bringt die weitere Neuerung, diejenigen Fehler, welche durch Drehen der Kathode allein noch bleiben können, dadurch zu eliminieren, dass er sowohl Kathoden wie Anoden in Rotation versetzt, wodurch naturgemäss, zumal bei verschiedener Umfangsgeschwindigkeit der Elektroden, die Durchschnitts-Stromdichte auf allen Partieen, sowohl der Anode, wie der Kathode, gleich werden muss, wodurch ein gleichmässiges Anwachsen der Niederschläge, wie ein gleichmässiges Auflösen des Anodenmaterials erzielt werden muss.

Apparat.

Der Apparat, der von Engelhardt hierzu vorgeschlagen wird (Fig. 5, 6 u. 7), ist folgender:

Auf dem Rande des Zersetzungsgefässes a ist der Leitungsstreifen l anzubringen. Auf diesem ruhen die unten mit Metallstreifen m belegten, aber sonst aus nichtleitendem Material bestehenden Kathodenträger b. Quer über diesen liegt der Anodenträger c, welcher oben mit dem Leitungsstreifen k belegt ist. Mit Hilfe von Führungsklammern d werden die an Stäben f und j befestigten Elektroden e und g an ihren Trägern aufgehängt und mit den Leitungen verbunden. Durch die auf den Stäben e und g beweglichen und durch Schrauben feststellbaren Kragen v werden die Elektroden in den Führungen d

1) Amerik. Patent Nr. 485343 — Lum. elektr. 1892, 47, 32.

2) Amerik. Patent Nr. 544668 vom 20. August 1895. Siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 408.

gehalten. Mittels der Seilscheiben i, bezw. h können sämtliche Elektroden in Umdrehung versetzt werden.

Verfahren J. G. Bauer. 1892.

Zur Herstellung von gewölbten Körpern, die also auf einer mit entsprechenden Vorsprüngen versehenen Form niedergeschlagen werden müssen, schlägt J. G. Bauer[1]) ein Verfahren vor, dessen Patentanspruch lautet:

Patentanspruch.

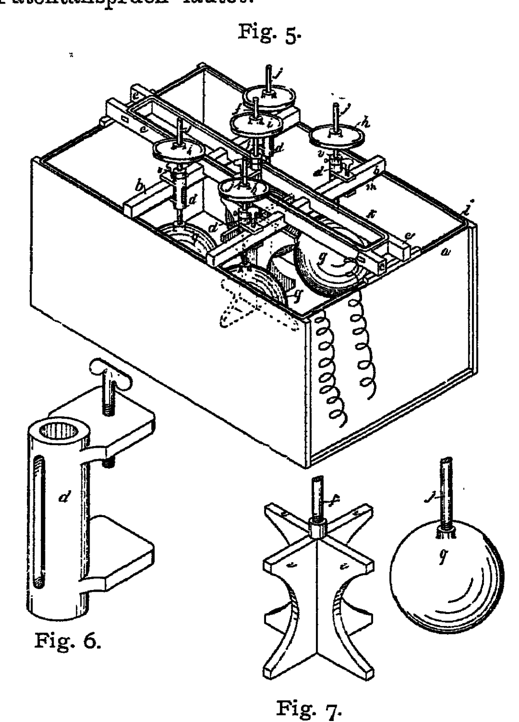


Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7.

1. Verfahren zur Erzielung gleichmässiger galvanischer Niederschläge auf nichtleitenden Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, dass in die Hohlformen Metallketten eingelegt werden, deren Glieder beim Ausgiessen der Hohlform in den tief gelegenen Stellen des mit einem galvanischen Niederschlag versehenen Gusskörpers zu Tage treten und hiernach Ansatzstellen für den Niederschlag bilden.

2. Eine Anwendung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens in der Weise, dass bei fertig gegossenen Körpern aus Wachs, Gips u. s. w. dünne, mit Köpfen oder Verbreiterungen versehene Metalldrähte derart durch diesen Körper gesteckt werden, dass das eine Ende der Metalldrähte an den tief gelegenen Punkten der Oberfläche des Körpers zu Tage tritt, während das andere Ende mit der Hauptstromzuführung verbunden ist.

Verfahren Anderson. 1895.

Ähnlich wie Fletcher verfährt Anderson[2]), indem er den sich drehenden Kathodenkern mit Anoden umgiebt, welche centrisch um diesen als Anodenstreifen angeordnet sind.

Verfahren der Direktion der Württembergischen Metallwarenfabrik. 1893.

Ein bedeutenderer Fortschritt auf diesem speziellen Gebiete wurde von der Direktion der Württembergischen Metallwarenfabrik[3])

1) D. R.-P. 65819 vom 6. Februar 1892.
2) Amerik. Patent Nr. 534942 vom 26. Februar 1895.
3) D. R.-P. 76975 vom 30. Juli 1893.

gemacht, welche eine ungleichmässige Verteilung des Niederschlages absichtlich für erwünscht fand, so dass beispielsweise stärker beanspruchte Vorsprünge oder andere Teile der fertigen Ware eine dickere Überzugsschicht aufweisen. Man erreicht dies dadurch, dass im Bade zwischen Ware und Anoden Platten aus isolierenden Stoffen, wie Glas u. ä., angebracht werden, die mit Ausschnitten versehen sind, welche den Stromlinien den Zutritt zu den von den Platten gedeckten Partieen erschweren, so dass eine ungleichförmige Stromverteilung entstehen muss.

Ich möchte diese Platten „Blenden" oder „Stromlinienschirme" nennen. Ist die Öffnung im Schirm beispielsweise kreisrund, dann bilden die Stromlinien angenähert ein Rotationsparaboloïd, und die Schnittfläche des letzteren mit der Ware ergiebt die Abscheidungsfläche an der Kathode. Selbstredend wächst diese Schnittfläche mit der Entfernung der Blende von der Ware und wird bei grösserer Entfernung das Abscheidungsbild verschoben, resp. verwischt.

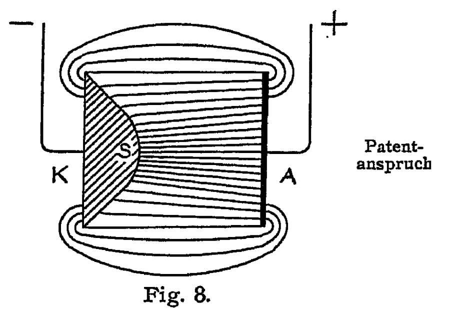


Fig. 8.

Das Verfahren ist durch nachstehenden Patentanspruch geschützt:

Patentanspruch

Verfahren zur gleichzeitigen Erzielung verschieden starker galvanischer Metallniederschläge auf demselben Gegenstande, dadurch, dass zwischen letzteren und Anode frei hängende Platten aus isolierenden Stoffen angeordnet werden.

Erweiterung des Verfahrens

Das gewiss sinnreiche Hilfsmittel kann nun natürlich, wie dies Verfasser bereits mit Erfolg erprobt hat, auch angewendet werden, um in tiefer liegende Teile einer Form, die zur Herstellung gewölbter Objekte dienen kann, einen ebenso starken Niederschlag zu erhalten, wie auf den Aussenteilen, wenn man die ausgeschnittene Blende derart vor der Kathode anordnet und den Ausschnitt so herstellt, dass man eine Gleichheit der Widerstandskapazitäten $\frac{l}{k \cdot q}$ für die einzelnen, den Kathodenflächen-Elementen zukommenden Widerstandselemente erhält.

Fig. 8 u. 9 sollen dies erläutern.

Würde man die Kathode k, wie in Fig. 8 angenommen, ohne Vorkehrungen der Anode A, gegenüberhängen, so würden bei zu kleinen Elektroden-Entfernungen (die sich nach der Profilierung der Kathode zu richten haben!) grosse Differenzen in den Widerstands-

elementen eintreten, und müsste demzufolge die Stromdichte bei s am grössten sein. Handelt es sich aber darum, die ganze Kegelfläche gleichmässig zu bedecken, so legt man die in Fig. 9 skizzierte Blende vor das Objekt, derart, dass die Ausschnitte OO_1, wie angedeutet zu liegen kommen. Der Verlauf der Stromlinien wird dadurch fast gleichmässig, das Feld homogen.

Sobald für alle Kathodenflächen-Elemente die Bedingung

$$\frac{l}{k \cdot g} = \text{konstant}$$

erfüllt ist, wird das Stromlinienfeld auf alle Kathodenteile gleichförmige Wirkung ausüben.

Wenn wir auch für solche Flächen ein Mittel haben, eine vollkommen gleichmässige Stromverteilung zu erzwingen, so ist für scharfe Ecken die Sache wesentlich schwieriger. Durch Versuche des Verfassers hat sich die Analogie der Stromlinienwege mit dem Verlauf magnetischer Kraftlinien als annähernd anwendbar herausgestellt, und wurde konstatiert, dass bei grösseren Elektrodenflächen (über 1 qdm) bei Elektrodenentfernungen von über 5 dm die gestreuten Stromlinien etwa 25 bis 30 Prozent derjenigen Stromlinienzahl betragen müsse, welche im homogenen Stromlinienfeld zwischen den beiden planparallelen Elektroden übergehen. Die Grösse dieser Streuungserscheinung wächst mit der Elektrodenentfernung und nimmt mit der Grösse der Elektrodenflächen ab. Als Näherungswert für den Streuungskoëffizienten gilt der Ausdruck

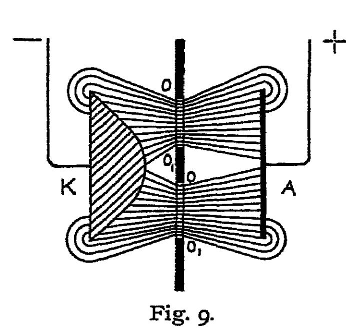


Fig. 9.

$$\nu = \frac{1{,}25 \cdot l \cdot \alpha}{q}.$$

α ist ein Faktor, der von der Leitfähigkeit, sowie von den Leitsalzen abhängt. Hierfür wurden aber bisher noch keine, auch nur einigermassen angenäherte Werte ermittelt, und steht nur fest, dass in gleich gut leitenden alkalischen oder cyankalischen Lösungen der Streuungskoëffizient grösser ist als in sauren [1]).

Dumoulin-Prozess. 1895.

In gewissem Zusammenhange mit dem Blendeverfahren steht die Manipulation von E. Dumoulin [2]). Der Prozess, den Dumoulin

1) Vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 895. Dr. W. Pfanhauser, „Über die Streuung der Stromlinien in Elektrolyten".

2) D. R.-P. 84834 vom 9. April 1895; Engl. Patent Nr. 16360 vom 31. August 1895.

zur Herstellung von Rotationskörpern verwendet, fusst auf dem Prinzip, dass Unregelmässigkeiten in der Fläche des Niederschlages durch ungleichartige Verteilung der Moleküle, speziell auf rauhen Stellen der Kathoden bedingt werden. Ist auf der Kathode entweder vor Stromschluss oder nachher eine Unebenheit vorhanden oder durch die Metallablagerung entstanden, was entweder in der schlechten Verarbeitung des Formkernes oder durch Ansetzen von schlammartigen Verunreinigungen des Elektrolyten begründet erscheint, so isoliert Dumoulin durch seinen Prozess diese vorspringenden Stellen so lange, bis die Umgebung auf die gleiche Höhe der Erhabenheit gewachsen ist.

Patent-anspruc

Der Prozess wird durch den Anspruch geschützt:

Verfahren zur Herstellung gleichmässiger, elektrolytischer Metallniederschläge, dadurch gekennzeichnet, dass isolierende Stoffe während der Fällung derart auf die Kathode aufgebracht werden, dass nur die hervortretenden Teile des Metallniederschlages einen Überzug von dem isolierenden Stoffe erhalten, was seitens dieser hervortretenden Teile ähnlich wie die Aufnahme der Druckfarbe durch die Drucklettern geschehen kann, wobei alsdann diese isolierende Masse in dem Bade oxydiert, bezw. durch die Vorrichtungen zum Abgeben der isolierenden Stoffe selbst entfernt werden kann, sobald die hervortretenden Teile verschwunden und mit der Gesamtoberfläche der Kathode gleich geworden sind und demgemäss nicht mehr bei dem Vorbeiführen der isolierenden, bezw. die Elektrolyse verzögernden Stoffe durch letztere isoliert werden können.

Die isolieren Stoffe.

Die zur Anwendung kommenden Stoffe zur Isolation sind Teer, Fette, Vaseline, Albumin und dergl., und liegt es in der Hand des die Apparate bedienenden Arbeiters, die Menge des Isolationsstoffes zu regeln und damit die Verzögerung im Wachstum des umgebenden Niederschlages. Es ist klar, dass die Stromdichte einen bestimmten Einfluss auf die Art des Isolationsmittels ausübt, sowie die Geschwindigkeit, mit welcher der Abgeber an der Kathode vorübergeführt wird, eine entsprechende Auswahl des anzuwendenden Isolationsmateriales gebietet.

Anwendu des Ver fahrens

Über das Verfahren selbst ist später (siehe Seite 112) ausführlich gesprochen.

Methode Société cuivres france. 18

Durch Unterlassung aller derjenigen Bedingungen, die zur Erzielung gleichmässiger Dicken erforderlich sind, müssen selbstverständlich Unregelmässigkeiten in den Stärkeverhältnissen eintreten, so dass z. B. auch schon durch verschiedenartige Gestaltung der

Anoden, oder besonders ungleichartige Anbringung von Anodenstreifen gegenüber der Kathode dort stärkere Ablagerungen stattfinden müssen, wo das kleinere Widerstandselement vorhanden ist.

Auf diese Methode wurde der Société des cuivres de france[1]) ein Patent erteilt, darin bestehend, dass die rotierende Kathode von Anoden umgeben wird, welche mit Vorsprüngen, allgemein „mit Unebenheiten", versehen sind. Es wird dadurch auf den rotierenden Kathoden die entgegengesetzte Unebenheit im Niederschlag entstehen. Verfasser hält jedoch das Verfahren nur wenig geeignet, weil ja gerade bei kleineren Vorsprüngen die Anodenunebenheiten bald aufgelöst sind und dann jede weitere Wirkung in der Metallverteilung aufhört; auch in der Zwischenzeit ändert sich die ungleiche Stromverteilung in dem Masse, als die Vorsprünge der Anode kleiner werden.

Ablösen der Niederschläge und Vorkehrungen hierzu.

Bekanntlich werden die Niederschläge auf besonderen Formen erzeugt, welche, falls hierzu nichtleitende Materiale, wie Wachs, Guttapercha, Gips u. s. w., benutzt werden, durch geeignetes Auftragen leitender Körper, wie Graphit, feinverteiltes Silber u. s. w., leitend gemacht werden. Es kommen aber auch vielfach metallische Formen in Anwendung, welche zwecks Erleichterung des Abhebens des darauf niedergeschlagenen Metalles mit einer leitenden Zwischenschicht, solcher Art versehen werden müssen, die sich mit dem Metall nicht verbinden, ohne die Leitung zu verhindern. Als solche Zwischenlagen dienen die Sulfide der Schwermetalle, ferner jodierte oder gefettete Metalloberflächen. Das Graphitieren nichtleitender Formen, besonders mit Leinöl versetzte Guttapercha, wurde bereits von St. W. Wood[2]) vorgeschlagen, und verweise ich diesbezüglich auf die spezielle Anwendung der Galvanoplastik.

Graphitierung. St. W. Wood. 1873.

W. S. Sutherland[3]) verfuhr bei seiner Herstellung von Oberflächenkondensatoren derart, dass er das Metall auf einem leicht schmelzbaren Kern niederschlug, welcher nach Fertigstellung des Niederschlages ausgeschmolzen wurde.

Verfahren von W. S. Sutherland. 1884.

A. K. Reinfeld[4]) kam auf den Gedanken, die Formen vor Verwendung zu vernickeln, indem er sich von der Erscheinung überzeugt hatte, dass sich Spuren von Nickel in der sauren Kupfer-

Vernickeln der Formen. A. K. Reinfeld. 1888.

1) Engl. Patent Nr. 23679 vom 5. Dezember 1894.
2) Engl. Patent vom 30. Oktober 1873.
3) Engl. Patent Nr. 8054 vom 22. Mai 1884.
4) D. R.-P. 50890 vom 22. November 1888.

sulfatlösung auflösen, wogegen eine minimale Menge von Kupfer ausgeschieden wird, welche auf der Nickelfläche nicht haftet, so dass die Möglichkeit geschaffen wurde, den erfolgenden weiteren Kupferniederschlag, da er nicht kohäriert, leicht abheben zu können.

Noch leichter erfolgt die Ablösung, wenn die vernickelte Fläche mit oxydierenden Substanzen oder seifenartigen Mischungen behandelt wird. In letzterem Falle wird die Formoberfläche ausserordentlich glatt, weil diese Mischungen die vorhandenen kleinen Unebenheiten ausgleichen. Die Oxydierung der Formflächen kann mit Kaliumchromat oder Maganat (die Lösungen sollen konzentriert sein) erfolgen. In diesen Lösungen verbleiben die Formen etwa 15 Minuten, werden darauf gespült und abgerieben.

Patentanspruch

Patentanspruch: Das Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege, darin bestehend, die Druckplatte oder die beliebig geeignete Form zuerst mit einem Nickelüberzug zu versehen, oder dass mit Nickel legierte Platten verwendet werden, auf welche dann der Metallniederschlag erzeugt wird, sowie Behandlung dieser Platten mit Chrom- oder Mangansalzen oder seifenartigen Mischungen u. s. w., zum Zwecke, diese Flächen vollständig glatt zu machen, wodurch das leichte Abheben der Metallniederschläge ermöglicht und das nachträgliche Polieren erspart wird.

Method C. Holl.

C. Holl[1]) benutzt Rein-Nickel als Formmetall für abhebbare Niederschläge. Besonders der Verbilligung wegen schlägt er vor, folgende Materialien zu verwenden: Kobalt, Kupfer, Stahl, Blei, Kadmium, Antimon, Aluminium, Zinn, ferner Ferrosilicium, Ferrochrom u. s. w. Die angeführten Metalle kann man auch als Unterlage auf Glas in der Weise verwenden, dass man ganz dünne Folien oder Überzüge auf die Kathoden aufbringt. Chlorkalk, sowie Sauerstoff, und zwar entweder atmosphärischer oder elektrolytisch dargestellter Sauerstoff, sowie andere oxydierende Substanzen vermögen die Formoberflächen in der gewünschten Weise zu präparieren. Hauptsache bleibt immer, dass die Zwischenschicht im Elektrolyten unlöslich ist.

So kann man *CuCl* für Kupferkathoden und Kupferbäder, Cyansilber für Silberniederschläge in Silberbädern verwenden, oder man kann auch z. B. Kupferformen mit einem dünnen Silberniederschlag versehen und zur Erleichterung des Abhebens des darauf

---

1) D. R.-P. 74904 vom 7. Oktober 1892. Zus. z. D. R.-P. 50890 vom 22. November 1888.

erzeugten Kupferniederschlages die Silberschicht in eine Metalloïdverbindung überführen.

Patentanspruch.

Die Patentansprüche lauten: 1. Für das Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer Metallniederschläge auf galvanoplastischem Wege nach D. R.-P. 50890 die Anwendung von Rein-Nickel für die Druckplatte oder Form anstatt des Nickelüberzuges oder mit Nickel legierter Platten. 2. Bei dem Verfahren nach D. R.-P. 50890, bezw. nach Anspruch 1 die Behandlung der Kathoden entweder mit anderen Oxydationsmitteln, als Chrom- und Mangansalzen, und zwar mit Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium, Chlorkalk, Luftsauerstoff, elektrolytisch erzeugtem Sauerstoff oder die Ausfällung von Oxyden, bezw. von im Elektrolyt unlöslichen, aber stromleitenden metallischen Cyan-, Halogen- oder Sulfidverbindungen auf der Oberfläche der Kathoden, wobei auch die Verbindung eines anderen Metalles erzeugt werden kann, als in den zu schützenden und dem Metallniederschlage zur Grundlage dienenden Metalloberflächen enthalten ist.

Konzentrisch mehrere Schichten übereinander nach Elmore. 1891.

Eine Methode, mehrere konzentrische Überzüge nacheinander auf einem Dorn zu erzeugen, wurde Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company[1]) im Jahre 1891 patentiert. Nach diesem Verfahren wird der Mantel an Ort und Stelle mit einem die Adhärenz verhindernden Stoffe, wie Fette, Sulfide und dergl., überzogen. Wenn sich der Niederschlag gebildet hat, wird der Isolierungsvorgang wiederholt. So kann man mehrere Schichten gleichen Profiles übereinander herstellen, und werden durch Zerschneiden oder Auftrennen Bleche, Bänder u. s. w. erzeugt (vergl. auch Burgess, Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 334).

Patentanspruch.

Der diesbezügliche Patentanspruch lautet:

Das Verfahren, mehrere konzentrische, cylindrische Metallüberzüge nacheinander auf einem Dorn auf elektrolytischem Wege herzustellen, darin bestehend, dass man die Oberfläche eines fertig gebildeten Überzuges im galvanischen Bade mit einem Sulfid, Fett oder anderem, das Anhaften eines neuen Überzuges hindernden Stoff überzieht und dann erst den nächstfolgenden Überzug durch galvanischen Niederschlag auf dem ersteren bildet.

Nussbaum-Verfahren. 1896.

Eine ganz besondere Methode, die Niederschläge von den Formen zu trennen, wurde im Jahre 1896 von A. Nuss-

---

1) D. R.-P. 64420 vom 7. Juli 1891; Engl. Patent Nr. 5167 vom 23. März 1891, Nr. 14624 (1890), Nr. 11778 (1888); Amerik. Patent Nr. 484704; Franz. Patent Nr. 214641.

baum[1]) vorgeschlagen und patentiert. Das Verfahren selbst wird später eingehend behandelt werden und beschränke ich mich hier darauf, mitzuteilen, dass das sichere und leichte Abheben der Niederschläge von den besonders hergerichteten Modellen dadurch erreicht wird, dass eine Druckflüssigkeit einen ventilartig beweglich angebrachten Teil der Oberfläche samt dem darüber befindlichen Niederschlag emporhebt und so zwischen Niederschlag und Modell gelangt.

Prinzip.

Das Abheben kann aber auch in der Weise bewirkt werden, dass der elektrolytische Niederschlag an einer offenen Stelle des Modelles mittels eines Bolzens stutzenartig verlängert wird, um nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können.

Zusam ziehb Formen Elect Metall cal Com Limit 189

Ähnlich wie Nussbaum durch Pressung den Niederschlag abhebt, verfährt The Electro-Metallurgical Company Limited[2]), doch lässt diese die Formen zusammenziehen, wobei sich der Überzug loslöst. Die Formen bestehen aus dünnen Metallstreifen, welche in mehreren Windungen übereinander gerollt sind. Das Ablösen geschieht dann in der Weise, dass man das Rollenband, eventuell unter Zuhilfenahme einer im Innern angebrachten Rippe, die mit einem geeigneten Werkzeuge erfasst wird, zusammenzieht, d. h. den Durchmesser durch successives Einrollen verkleinert, wobei sich der Niederschlag von selbst loslöst, selbst wenn lange Rohre herzustellen sind.

Infolge der Elastizität nimmt die Form nach Entfernung des Niederschlages ihre ursprüngliche Gestalt und Grösse wieder ein. Der Patentanspruch lautet:

Paten anspru

Kathode zur Aufnahme fester Niederschläge, dadurch gekennzeichnet, dass sie spiralförmig und elastisch angeordnet ist, so dass sie zur Ablösung des Niederschlages enger zusammengerollt werden kann, worauf sie, vermöge ihrer Elastizität, ihre ursprüngliche Gestalt wieder annimmt.

Dorne Überz leic schm bar Mate nach El 18

Bei der Herstellung der Rohre auf elektrolytischem Wege handelt es sich nach Elmores German und Austro-Hungarian Metal

---

1) D. R.-P. 91146 vom 28. Mai 1896. Siehe auch Zeitschrift des österreichischen Ingenieur- und Architekten-Vereins 1899, 296. Engelhardt, „Über das Nussbaumsche Verfahren“.

2) D. R.-P. 89780 vom 24. Mai 1896; Amerik. Patent Nr. 592802; Engl. Patent Nr. 11338 vom 23. Mai 1896.

Company [1]) darum, diese in bequemer Weise von den Dornrohren abzulösen, und wurde hierzu nachstehendes Verfahren zur Anwendung gebracht.

Das dünne Metallrohr, welches als Dorn für den zu erzeugenden Niederschlag dient, wird mit einem bei niederer Temperatur schmelzbaren Material überzogen und dadurch glatt gemacht.

Apparat.

Der Dorn *a* in Fig. 10 wird mit seinem Zapfen a_1 in die oben offenen Lager *b* eines Gestelles *c* gelegt. In Ansätzen des Gestelles befinden sich Schlitze *d*, welche zwei durch Spindeln *f* verstellbare Lager *e* führen. In letzteren ruhen die Zapfen einer zum Dorne parallel gelagerten Walze *g*. Diese Walze *g* kann durch die Spindel *f* derart verstellt werden, dass sie mit dem zu präparierenden Dorne *a* eine keilförmige Rinne bildet, in welche durch ein trichterförmiges Gefäss *h* die Masse gelegt wird, die den Überzug bilden soll. Die Zapfen a_1 des Dornes *a* sind hohl und dienen zum Ein-, bezw. Durchleiten von kaltem Wasser, durch die Walze *g* hingegen wird entweder heisse Luft oder Dampf durchgeleitet, wodurch man bezweckt, den Dorn *a* zu kühlen und die Walze *g* zu erwärmen. Die Belegmasse, die aus dem Fülltrichter kommt, schmilzt daher durch die Wärme der Walze *g* und erstarrt auf dem kalten Dorne *a*. Die Dicke der aufzutragenden Schicht wird durch den Achsenabstand des Dornes von der Walze geregelt. Als Überzug dienen entweder leicht schmelzbare Metall-Legierungen oder Wachsarten. In letzterem Falle, wenn nichtleitende Substanzen auf den Dorn aufgebracht werden, ist es nötig, den Überzug an zahlreichen Stellen bis zum Metall des Dornes zu durchstechen oder aber, um das Durchstechen zu ersparen, das Überzugsmaterial vorher mit in Wasser leicht löslichen Salzen zu versehen, die sich beim Auslaugen des überzogenen Rohres vor dem Einbringen in das elektrolytische Bad lösen und dadurch die gewünschten Kanäle herstellen. Das Überzugsmaterial kann auch mit Graphit vermischt werden.

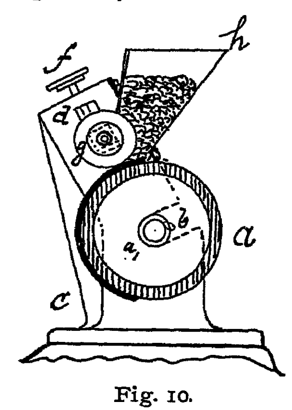


Fig. 10.

Ist das elektrolytisch dargestellte Rohr am Dorn niedergeschlagen, dann erfolgt die Erwärmung des Rohres, wodurch

---

1) D. R.-P. 63838 vom 12. April 1891; Engl. Patent Nr. 7932 vom 22. Mai 1890; Amerik. Patent Nr. 485919; Franz. Patent Nr. 212385.

beispielsweise warmes Wasser an die Dornwandung kommt, das Überzugsmaterial zum Schmelzen bringt. Die Metallhülle kann dann leicht vom Dorn abgehoben werden.

Patent ansprüc

Patentansprüche: 1. Verfahren, das Abziehen elektrolytisch erzeugter Röhren von dem rohrförmigen Dorne dadurch zu erleichtern, dass letzterer, z. B. mit Hilfe einer umlaufenden Glättewalze, einen leicht schmelzbaren oder durch eine Flüssigkeit auflösbaren glatten Überzug erhält, der, falls er die Elektrizität nicht zu leiten vermag, mit zahlreichen Löchern versehen oder mit einem leitenden oder im galvanischen Bade sich auflösenden Pulver durchsetzt wird, um eine leitende Verbindung zwischen dem Dorne und einer den nichtleitenden Überzug umgebenden leitenden Schicht, wie Graphit, herzustellen.

2. Bei dem unter 1 gekennzeichneten Verfahren, für den Fall der Benutzung eines durch eine Flüssigkeit aufzulösenden Überzuges, die Verwendung eines mit zahlreichen Durchlochungen versehenen, bis zur Fertigstellung des Rohres verschlossen zu haltenden rohrförmigen Dornes, zum Zwecke, das Auflösen dieses Überzuges in kurzer Zeit zu bewirken.

Vor haft Mass den P

Als besonders vorteilhaft liessen sich Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company und P. E. Preschlin[1]) ein Verfahren patentieren, welches darin besteht, dass zunächst das Dornrohr mit kaltem Wasser gefüllt wird, um die aufgetragene Masse sofort zum Erstarren zu bringen. Das Rohr erhält zunächst einen Anstrich mit Asphaltlack, wodurch ein gutes Anhaften der Masse erreicht wird. Diese besteht aus:

Paraffinwachs . . . . 75 Teile,
Pech . . . . 25 „

Die Masse schmilzt bei 63 Grad C. Dieselbe wird entweder auf den Dorn aufgegossen, oder man lässt den gekühlten Dorn rotierend n die geschmolzene Masse eintauchen. Nachdem die Masse erstarrt ist, wird der Überzug unter Zuhilfenahme eines starken Wasserstrahles abgedreht. Es lassen sich auf diese Weise nicht bloss cylindrische Rohre, sondern alle Rotationskörper, auch Schraubenflächen herstellen.

Pat ansp

Das Verfahren ist durch folgenden Anspruch geschützt: Bei dem durch das Patent Nr. 63838 geschützten Verfahren, die Aufbringung eines leicht schmelzbaren Mantels auf den Dorn in der Weise, dass letzterer mit Asphaltlack bestrichen wird und dann

---

1) D. R.-P. 72195 vom 6. April 1893.

unter gleichzeitiger Kühlung seines Innern einen Überzug, bestehend aus einer Mischung von Wachs und Pech, erhält.

Zerlegbare Modelle von Gerhardi & Cie.

Eine Methode[1]), die an diejenige der Electro-Metallurgical-Company Limited erinnert, ist durch das D. R.-P. Nr. 123056 vom 13. Dezember 1900 der Firma Gerhardi & Co. in Lüdenscheid (identisch mit Verfahren Steinweg) geschützt worden. Es betrifft dies ein Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge, und zwar speziell für die Herstellung von Gefässen aus Nickel.

Objekte aus reinem Nickel.

Die bekannten Verfahren, Matrizen von den galvanoplastischen Niederschlägen abzutrennen, erweisen sich für die Nickelgalvanoplastik in sehr vielen Fällen als wenig geeignet oder als ganz unausführbar, zumal wenn der Niederschlag nicht auf einer ganz ebenen Unterlage, sondern auf einem gewölbten oder profilierten Formkern gebildet werden soll.

Für die Nickelgalvanoplastik scheiden die sonst gebräuchlichen, leitend gemachten Matrizen aus Wachs, Guttapercha, Leim und ähnlichen Stoffen von vornherein aus, da starke Niederschläge in kurzer Zeit nur in heissen Lösungen erhalten werden, die genannten Stoffe aber in der Wärme erweichen und ihre Form ändern.

Das ferner zu nennende, bekannte Verfahren, die Formen aus leichtflüssigem Metall herzustellen und nach Bildung des Niederschlages durch Schmelzen zu entfernen, bringt den grossen Nachteil mit sich, dass stets eine Legierung des Formmetalles mit der naturmetallisch reinen Niederschlagsoberfläche stattfindet.

Nur das dritte bekannte Verfahren, die Verwendung von Matrizen aus hartem Metall, wie Messing, Kupfer, Eisen u. s. w., ist bei Nickel ebenso ausführbar wie bei Kupfergalvanoplastik, d. h. in demselben sehr beschränkten Umfange. Mit solchen Formen können nur ziemlich einfach gestaltete, flache Gegenstände oder glatte Hohlkörper, wie cylindrische und konische Röhren u. s. w., hergestellt werden, bei welchen dann die Entfernung des Kerns entweder durch Verengung desselben oder durch Erweiterung des Niederschlages mittels Walzen, Rollen, Wasserdruck u. s. w. ermöglicht wird. Das Verfahren ist dagegen nicht anwendbar für alle anderen Gegenstände, namentlich nicht für Herstellung von Hohlgefässen mit verengten Öffnungen, Profilierungen oder Verzierungen.

---

1) Engl. Patent Nr. 13365, 1901, und Dr. R.-P. vom 17. März 1901.

Das nachstehend beschriebene Verfahren gestattet dagegen die Herstellung beliebig gestalteter Gegenstände, insbesonders auch von Hohlgegenständen, in fast beliebigen Formen mit Erhebungen und Vertiefungen. Die Arbeitsweise ist gekennzeichnet durch die Anwendung dünnwandiger und hohler Metallmatrizen aus weichem, leicht zerreissbarem Metall, z. B. Legierungen von Zinn, Zink oder Blei mit Antimon, Arsen, Wismut, Cadmium, Quecksilber u. s. w., deren Brüchigkeit eventuell durch starke Temperaturerniedrigung (bei *Sn*- oder *SnSb*-Legierungen) oder bei Temperaturerhöhung (bei *Sn*-, *Bi*- und *Pb*-Legierungen) gesteigert wird, deren niederschlagfreie Rückseite mit Nuten oder linienförmig verlaufenden Vertiefungen versehen ist. Die Nuten, welche bis nahe zur vorderen Oberfläche reichen, teilen die Formenwände in einzelne Streifen oder Abteilungen. Nach Bildung des Niederschlages werden mittels geeigneter Werkzeuge die einzelnen Streifen abgehoben und abgerissen. Durch passende Unterteilung der Formwände ist auf diese Weise fast jeder beliebige Kern leicht zu entfernen, ohne dass eine Formveränderung des Niederschlages erfolgt.

Verfa[h]

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich in einzelnen Fällen verschieden. Als Material für die Matrize wird zweckmässig Blei, Zinn oder Legierungen, wie z. B. Britanniametall benutzt.

Wird die Form aus Blech hergestellt, so lässt man zweckmässig das Blech vorher zwischen einem Walzenpaar durchlaufen, dessen eine Walze glatt, die andere mit den den Nuten und Furchen entsprechenden Erhöhungen versehen ist, oder man legt eine mit entsprechenden Höhen versehene Stahlplatte auf das Blech und schickt beide gleichzeitig durch zwei glatte Walzen. Bei gegossenen Matrizen lassen sich diese Furchen ebenfalls leicht herstellen, indem man den einen Teil der Gussform, welcher die Rückseite der Matrize begrenzt, mit entsprechenden Rippen versieht. Schliesslich lassen sich die Furchen durch Einschneiden mit einem entsprechenden Werkzeug auf einer Drehbank, Hobel- oder Fraismaschine oder auch von der Hand erzeugen. In diesen Fällen ist dafür zu sorgen, dass durch passende Gestaltung des Werkzeuges ein zu tiefes Einfurchen vermieden wird, um einer Verletzung der vorderen Formfläche vorzubeugen.

Die Furchen oder Riefen lassen sich sowohl vor wie nach Erzeugung des Niederschlages herstellen.

Die Linienführung der Furchen wird zweckmässig so angeordnet, dass die Formwände in einzelne parallele Streifen geteilt werden, welche sich leicht abreissen lassen. Bei Rotationskörpern ist es oft

praktisch, die Vertiefungen schraubenförmig zu ziehen, so dass die Formwand als ein einziger schraubenartiger Streifen abgerollt werden kann. Bei schwierigen Formen muss manchmal eine weitere Unterteilung der Wände eintreten[1]).

VIII. Herstellung von Metallpulver und dergl.

Um Metallpulver direkt elektrolytisch zu erhalten, giebt es zwei Wege. Entweder es sind kathodische Metalle aus einer solchen Lösung abgeschieden, welche die Bildung eines kohärenten Niederschlages unmöglich macht, oder es wird aus einem normalen Metallbad auf pulverförmigen Kathoden als Überzug gefällt. Letztere Methode müsste eigentlich in die Galvanostegie eingereiht werden, da es sich um eine oberflächliche Überziehung leitender Substanz handelt.

Prinzip.

Sollen direkt Pulver aus Metallsalzlösungen abgeschieden werden, so verwendet man verdünnte Metallsalzlösungen oder giebt dem Elektrolyten solche Zusätze, von denen man aus Erfahrung weiss, dass sie die pulverige Abscheidungsform bewirken. Solche Zusätze sind z. B. Lösungen solcher Metalle, welche elektropositiver sind, als das Niederschlagmetall oder eine entsprechende Quantität freier Säure.

Bleipulver.

So lässt sich aus einer Bleinitratlösung, welche etwa 50 g Bleinitrat pro Liter enthält, ein fein krystallinisches Pulver gewinnen, wenn man Sorge trägt, dass die Stromdichte nicht unter 1 Ampère pro Quadratdezimeter Warenfläche sinkt. Wichtig ist dabei, dass der Elektrolyt intensiv gerührt werde, weil sich sonst am Boden des Bassins metallreiche Schichten ansammeln, aus denen eine andere Form des Bleies fällt.

Kupferpulver nach Elekt.-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co. 1894.

Ebenso lässt sich aus einer stark sauren, ganz verdünnten Kupfersulfatlösung metallisches Kupfer in Form eines feinen Pulvers fällen. So verfährt die Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, vormals Schuckert & Co.[2]), die dieses Pulver nachher nach dem D. R.-P. Nr. 88415 vom 15. August 1896 zerkleinert.

Prinzip.

Als Grundsatz wurde hierbei aufgestellt, dass die krystallartige Abscheidung immer dann stattfindet, wenn Verbindungen in der Oxydstufe im Elektrolyten enthalten sind, welche unter Reduktion

1) Vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 103.

2) D. R.-P. 88273 vom 24. August 1894; Peters, „Elektrometallurgie und Galvanoplastik" **1**, 47ff. und Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 199.

zu Oxydulverbindungen das Abscheidungsmetall teilweise wieder auflösen. So lässt sich auch Zinn in feiner Pulverform erhalten, wenn man dem Elektrolyten $Fe_2 Cl_6$ oder $Fe_2 (SO_4)_3$ zugiebt, neben geringen Mengen organischer Säuren. Das Metall dieses Zusatzsalzes darf durch den Strom nicht gefällt werden, was man leicht erreicht, wenn man je nach Art des Zusatzmetalls die Lösung entsprechend sauer oder alkalisch stellt. Kupferpulver lässt sich aus $Cu Cl$-Lösungen fällen, wenn man successive $Cu Cl_2$ oder $Fe_2 Cl_6$ dem Prozess zuführt.

Beispiele.

Für den Fall, dass die Oxydstufe des Zusatzmetallsalzes erst während der Elektrolyse gebildet wird, regelt man die Anodenstromdichte derart, dass gleichzeitig mit der Lösung des Anodenmetalles auch von dem Zusatzsalz etwas oxydiert wird.

Ausführ[ung].

Die verwendeten Bäder arbeiten mit einer durchschnittlichen Spannung von 0,8 Volt und einer Stromdichte von 220 Amp/qm. Die Entfernung der Elektroden beträgt 10 cm. Die Lösung wird auf Zimmertemperatur gehalten und unter Anwendung einer Rührvorrichtung bewegt. Bei Herstellung lockerer krystallinischer Metallmassen aus Kupfer verwendet man Anoden aus gegossenem Kupfer von 20 mm Dicke und Kathoden aus Kupferblech von 1 mm Dicke.

Verwendung.

Nach Mitteilung der österreichischen Schuckert-Werke sollte dieses Produkt bestimmt sein, das auf gewöhnlichem Wege hergestellte Bronzepulver zu ersetzen. Obschon das Produkt quantitativ befriedigt, ist es jedoch zu schwer, um mit den gewöhnlichen Bronzen konkurrieren zu können. Es sind daher aus diesem Grunde noch keine Anlagen für diese Zwecke zur Ausführung gelangt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Erzeugung von lockeren krystallinischen Metallmassen, welche sich zur Herstellung von Metallschuppen oder Bronzepulver eignen, auf elektrolytischem Wege in der Weise, dass als Elektrolyt Lösungen dienen, welche Verbindungen des niederzuschlagenden Metalles, oder aber anderer aus der Lösung nicht fällbarer Metalle in der Oxydstufe enthalten, die unter Bildung der Oxydulstufe das niederzuschlagende Metall wieder aufzulösen vermögen, wobei die Anoden löslich und aus demselben Stoffe wie das herzustellende Metall sind, und in dem elektrolytischen Apparate keine Membrane angebracht ist.

Verfahren der Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard 1895.

Die Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard[1]) will das Metall in geschmolzenem Zustande in dünner,

---

1) D. R.-P. 89062 vom 14. Dezbr. 1895; vergl. auch Zeitsch. f. Elektrochemie 3, 227.

frei fallender Schicht der Wirkung des Stromes aussetzen, und zwar bei grosser Stromdichte und kleiner Spannung.

Anwendungsarten.

Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Metallpulvern wie auch als Zwischenstufe in einem Verfahren, das den Zweck verfolgt, Substanzen behufs stofflicher Umwandlung, ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand und den Endpunkt, zu zerteilen. Nach der ersten Anwendungsart lässt sich beispielsweise Bleistaub für Akkumulatorenplatten herstellen. Nach der zweiten Verwendungsart lässt sich z. B. Stahl herstellen durch Behandlung eines Strahles von fein zerteiltem flüssigen Eisen mit einem Überschuss an Luft.

Der Apparat.

Der verwendete Apparat ist in Fig. 11 abgebildet.

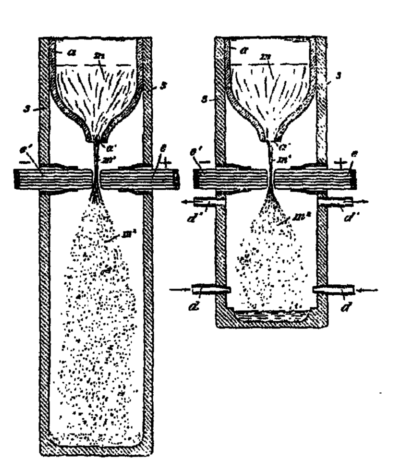


Fig. 11.

Das geschmolzene Metall befindet sich in einem, im oberen Teile des Schachtes *s* eingebauten Gefäss a, welches unten in der senkrechten Mittelebene des Schachtes in einen schlitzförmigen Ausfluss a_1 ausmündet. In einigem Abstande unterhalb des letzteren ragen durch die Schachtwände Elektroden *ee*, die am zweckmässigsten aus Kohle bestehen, so herein, dass sie zwischen sich einen dem Ausfluss parallelen Zwischenraum von entsprechender Weite genau unterhalb jenes belassen. Das Metall fällt in dünner Schicht m^1 zwischen den Elektroden *ee* hindurch, erfährt hierbei eine zerteilende Einwirkung der durch den Strom vermittelten Erhöhung seiner Temperatur, so dass er als Regen m^2 in den unteren Schachtteil hinabfällt, auf dessen Boden es sich als Pulver, bezw. Staub sammelt, indem man die Abkühlung der Teilchen durch entsprechend grosse Fallhöhe, Kühlung des Schachtbodens, Anordnung von Auffangflüssigkeit auf letzterem, Entgegenführen eines indifferenten Gasstromes u. s. w. vorsieht.

Für den Fall, dass die Umwandlung zu Pulver oder Staub nur als Zwischenstufe in einem stofflichen Umwandlungsverfahren behufs besserer Einwirkung eines dampf- oder gasförmigen Reagenzes, z. B. im oben erwähnten Stahlbereitungsprozess, dient, so versieht man den Schacht in der rechts gezeichneten Weise bei entsprechender Höhe unten mit Düsen *d* zur Einleitung des Reagenzes und oben in geeignetem Abstande unterhalb der Elektroden mit Auslässen *d*

für die gas- oder dampfförmigen Reaktionsprodukte oder für das überschüssige Reagens u. s. w.

Verfah von L. Höpf 1895

Lockere Metallmassen, aber in zusammenhängender Plattenform sind nach L. Höpfner[1]) zu erzeugen. Es werden zuerst aus einer Lösung, welche normaler Zusammensetzung sein kann, 15 bis 30 Minuten lang pulverförmig oder moosartig verästete Metallmassen bei hoher Stromdichte ausgeschieden und diese dadurch etwas versteift, dass man bei geringerer Stromdichte mehrere Stunden lang eine kohärente Metallhaut darüber wachsen lässt.

Poröses Kupfer.

Um z. B. poröses Kupfer herzustellen, kann man sich der gewöhnlichen sauren Kupferbäder der Galvanoplastik bedienen. Durch anfängliche grosse Stromdichte von etwa 4 Amp/qdm erhält man bekanntlich pulverförmiges Kupfer und lässt dann eine geringere Stromdichte so lange folgen, bis die dunkle Färbung des Niederschlages in die bekannte hellrote Farbe des Elektrolytkupfers übergegangen ist. Will man mit geringeren Stromdichten arbeiten, so nimmt man eine Lösung, die weniger Kupfervitriol oder mehr Schwefelsäure enthält.

Poröses Blei.

Beim Blei kann man ähnlich verfahren, doch ist es besser, das Blei nicht pulverförmig, sondern in blatt- oder moosartigen Krystallen niederzuschlagen. Dazu eignet sich eine Stromdichte, die in der Mitte zwischen derjenigen liegt, die schwammiges (pulverförmiges), und derjenigen, die dichtes Blei fällt. Diese lässt man einige Zeit wirken, dann verringert man die Stromdichte noch mehr, um die Blättchen, die zunächst sehr zart sind, haltbar werden zu lassen. Die Regulierung der Stromdichte (von der stärkeren zur schwächeren) kann man auch dadurch automatisch gestalten, dass man die anfängliche Stromdichte nur wenig über den Punkt steigert, wo das Metall pulverförmig, bezw. blattartig ausfällt. Dann wird, sobald sich eine gewisse Menge Metallteilchen abgeschieden hat, die gesamte, vom Elektrolyten bespülte Metalloberfläche der Kathode grösser geworden sein, als sie ursprünglich war. Diese neue Oberfläche reduziert aber die Stromdichte von selbst, konstante Stromstärke vorausgesetzt, auf die geeignete Grösse. Daraus geht auch hervor, dass man zur Erzeugung der folgenden Metallschichten successiv höhere Stromdichten anwenden muss. Ab und zu empfiehlt es sich, mittels einer Platte einen gelinden Druck auf das erhaltene Polster von blätterigem Blei auszuüben, um nicht zu grosse Hohlräume entstehen zu lassen, und einen gleichmässigen, porösen Niederschlag zu

---

1) D. R.-P. 87430 vom 11. Mai 1895; Engl. Patent Nr. 17671 vom 10. Aug. 1896, siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 130.

Verwendete Lösungen.

erhalten. Zur elektrolytischen Erzeugung solchen Bleies von blätteriger Struktur sind nicht alle Bleilösungen gleich gut geeignet. Aus salpetersaurer Lösung erhält man z. B. starre, bei Anwendung eines Druckes brechende nadelartige Blätter, während man aus einer Auflösung von Bleioxyd in Natron oder Kalilauge sehr biegsame und zähe Blättchen erhält.

Patentansprüche.

Vorstehend erläutertes Verfahren wird durch die Patentansprüche geschützt:

1. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Metallen in Gestalt eines porösen, aber festen Niederschlages, gekennzeichnet durch aufeinander folgende Anwendung verschiedener Stromdichten, von denen eine pulverförmiges oder blattförmiges, bezw. moosartig verzweigtes, die anderes dichtes Metall fällt.

2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1, die automatische Regulierung der Stromdichten durch Anwendung einer anfänglichen Stromdichte, die nur wenig über der Grenze der dichtes Metall liefernden Stromdichte liegt.

3. Bei der Erzeugung von blattförmiger Struktur der Metalle, nach dem unter 1 und 2 geschützten Verfahren, die Verdichtung der elektrolytisch erzeugten Metallblättchen durch gelinden, die Porosität nicht schädigenden mechanischen Druck in abwechselndem Gebrauche mit der Stromwirkung.

4. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, die Anwendung einer Auflösung von Bleioxyd in Alkalien als Elektrolyt.

Modifikation des Verfahrens. 1896.

Statt bei derselben Konzentration mit den Stromdichten abzuwechseln, kann man[1]) bei unveränderter Stromdichte mit der Konzentration des Bades wechseln oder, um den Effekt zu erhöhen, beides kombinieren, also z. B. zur Erzeugung lockeren Metalles die höhere Stromdichte bei geringerer Konzentration und zur Erzeugung des festen Metalles die stärkere Konzentration mit der ihr angepassten Stromdichte anwenden. Hohe Temperatur wirkt auf den Elektrolyten wie konzentrierend. Man arbeitet im allgemeinen am günstigsten, wenn man für lockeres Metall die höhere Stromdichte mit niederer Temperatur und geringerer Konzentration der Badflüssigkeit, und für dichtes Metall eine passende Stromdichte mit höherer Temperatur und grösserer Konzentration anwendet. In gleicher Weise wie die Konzentration und die Temperatur wirkt auch die Bewegung der Kathoden oder der Flüssigkeit an den Kathoden.

Bewegung der Kathodenflüssigkeit begünstigt festere Abscheidung des Metalles.

---

1) D. R.-P. 89289 vom 1. Januar 1896; Zusatz zum D. R.-P. 87430.

Auch die Bewegung wirkt also wie konzentrierend, besonders indem sie die durch verschiedene Wanderung der Ionen entstandene Verdünnung an den Kathoden wieder ausgleicht. Diese Wirkung ist besonders dann zu berücksichtigen, wenn man zum Zwecke der Depolarisation der Anoden bewegte Elektroden anwendet. Endlich kann man unter sonst gleichen Umständen einen Wechsel der Metallniederschläge erreichen, indem man die Kathoden abwechselnd in Bäder qualitativ verschiedener Zusammensetzung einhängt, z. B. bei der Darstellung von porösem Kupfer abwechselnd in neutrale und mit Schwefelsäure angesäuerte Kupfervitriol-Lösung, oder, zur Erhöhung dieses Effektes, diese Abänderung der qualitativen Zusammensetzung mit einer geeigneten Abänderung von Stromdichte, Konzentration, Temperatur oder Bewegungszustand so kombiniert, dass man lockeres und dichtes Metall erhält. Die Ausführung des regelmässigen Wechsels der genannten Bedingungen lässt sich durchweg nach zwei verschiedenen Systemen bewerkstelligen, entweder durch Anwendung von je zwei getrennten Zellen und getrennten Badflüssigkeiten, in welche die Kathoden abwechselnd eintauchen, oder indem man stets in derselben Zelle arbeitet und hier z. B. die Grössen von Stromdichte, Temperatur und Bewegung wechseln oder wohl auch Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung und Konzentration zirkulieren läßst.

Es empfiehlt sich, beide Systeme zu kombinieren, so dass man den lockeren Niederschlag in einer Zelle bei etwas verringerter Stromdichte oder gesteigerter Temperatur zunächst so fest werden lässt, dass er den Transport in eine andere Zelle, die zur weiteren Befestigung dient, verträgt. Da sich die Oberfläche der Kathoden während des elektrolytischen Prozesses fortwährend vergrössert, kann man den Übergang von lockerer zu fester Metallbildung sich automatisch vollziehen lassen, wenn man die Kombination von lockerer Metallbildung von vornherein der Kombination der Bedingung zur Bildung festen Metalles nach Möglichkeit annähert. Als besonders vorteilhaft zu ebenfalls automatischer Regulierung des Wechsels beider Strukturen des Metallniederschlages zeigt sich neben der Stromstärke der Wechsel der Temperaturen. Die öftere Anwendung eines gelinden, die Porosität des Metalles nicht schädigenden Druckes, empfiehlt sich, wie bereits oben erwähnt, auch hier. Eine Verbilligung des Verfahrens des Patentes Nr. 87430 liegt nun bei dem vorliegenden Zusatzverfahren in der Einführung der Bewegung der Elektroden und der höheren Temperatur, insofern dadurch eine sehr wirksame Depolarisation der Anoden erreicht wird. In der That bleibt z. B. bei der Abscheidung von Blei aus nicht zu verdünnten

Auflösungen von Bleioxyd in Ätzalkalien die Anode noch bei einer Stromdichte von über 200 Ampère pro Quadratmeter dauernd metallblank, wenn man höhere Temperaturen anwendet. Durch Anwendung höherer Temperatur wird auch die gleichzeitige Raffination der Metalle sehr erleichtert und verbilligt, indem infolge der sehr geringen Badspannung edlere Metalle nicht in Lösung gehen. Anderseits eignet sich niedere Temperatur zur Bildung von ungelösten Oxyden und Superoxyden an den Anoden. Zum Beispiel ergaben bis zu einer Temperatur von — 9 Grad ausgedehnte Versuche, dass die Anoden sich um so rascher mit ungelösten oder unlöslichen Oxyden bedecken, je niedriger die Temperatur ist.

Patentansprüche.

Höpfner hat sich sein Verfahren durch nachstehende umfangreiche Patentansprüche gegen Nachahmung geschützt.

1. Eine Ausführungsart des durch das Patent Nr. 87430 geschützten Verfahrens zur elektrolytischen Darstellung von Metallen in Gestalt eines porösen, aber festen Niederschlages, gekennzeichnet entweder a) durch abwechselnde Anwendung von zwei Lösungen verschiedener Konzentration und derartige Wahl der zugehörigen Stromdichten, dass bei der einen Konzentration lockeres Metall, bei der anderen dichtes Metall abgeschieden wird; oder b) durch abwechselnde Anwendung zweier verschiedener Temperaturen des Elektrolyten und derartige Wahl der zugehörigen Stromdichten, dass bei der einen Temperatur lockeres, und bei der anderen dichtes Metall ausfällt; oder c) durch abwechselnde Anwendung von Ruhe und Bewegung der Kathoden oder der Flüssigkeit an den Kathoden und solche Wahl der zugehörigen Stromdichten, dass bei dem einen Zustand lockeres Metall und bei dem anderen dichtes gewonnen wird; oder d) durch abwechselnde Anwendung zweier verschieden zusammengesetzter Bäder und derartige Wahl der Stromdichten, dass in dem einen Bad das niedergeschlagene Metall lockere und in dem andern dichte Struktur enthält; oder e) durch abwechselnde Anwendung zweier derartiger Kombinationen der unter a bis d angegebenen Bedingungen untereinander und mit passsenden Stromdichten, dass bei der einen Kombination lockeres Metall und bei der anderen dichtes Metall auf die Kathoden niedergeschlagen wird.

2. Zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1a bis e getrennte und kombinierte Anwendung folgender zwei Systeme: a) Das abwechselnde Einhängen der Kathoden in getrennte Zellen, in welchen die Vorkehrungen nach Anspruch 1a bis e so getroffen sind, dass die Kathoden in der einen Zelle mit lockerem Metall und in der anderen mit dichtem Metall überzogen werden; b) das

Belassen der Kathoden in derselben Zelle, in welcher Stromdichte, Temperatur, Bewegung oder auch verschiedene Badflüssigkeiten, letztere durch Cirkulation, regelmässig wechseln.

3. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 a bis e die automatische Regulierung des Überganges lockerer Metallabscheidungen in dichte, durch geeignete Benutzung der von selbst erfolgenden Vergrösserung der Kathodenoberfläche und dadurch bedingten Verringerung der Stromdichte.

4. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 a bis e und 2 b: das Anbringen von Vorrichtungen zur automatischen Regulierung der Temperaturen und Stromstärken.

5. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 4 die Anwendung eines gelinden, die Porosität des Metalles nicht schädigenden Druckes in abwechselndem Gebrauche mit der Stromwirkung.

6. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 die Anwendung einer Auflösung von Bleioxyd in Alkalien als Elektrolyt.

7. Bei der Elektrolyse von gelösten Metallverbindungen nach einem durch Anspruch 1 a bis e gekennzeichneten Verfahren die Verwendung unreiner Metalle zwecks ihrer Raffination als Anoden, und die Verwertung von an den Anoden gebildeten Oxyden u. s. w. zur Gewinnung von Nebenprodukten.

Verfah von Hu & J. Sa 189

Huber und J. Sachs[1]) stellen metallische oder metallisierte Pulver als Ersatz für Metallstreu- und Bronzefarben her, indem sie auf einem Kern aus Leitern erster Klasse beliebige Metalle ausscheiden. Die zu überziehenden pulverförmigen Kathoden werden in einem elektrolytischen Trog unter Berührung mit einer festen Kathodenzuleitung durch Bürsten durchgerührt, so dass eine innige Berührung des Pulvers mit der Kathodenzuleitung bei fortwährend wechselnder Auflage gesichert ist. Die Anoden liegen parallel zur Kathodenplatte und werden voneinander durch ein Diaphragma aus Thon getrennt, um Kurzschlüsse zwischen der Anode und dem sich bewegenden Pulver zu verhüten.

Paten anspru

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers, bestehend in der elektrolytischen Bildung eines metallischen Überzuges auf einem den Strom leitenden Pulver, welches in dem Bade derart bewegt wird, dass es mit der Kathode in Berührung kommt, während eine Berührung mit der Anode, z. B. durch ein Diaphragma, verhindert wird.

1) D. R.-P. 79896 vom 27. Juni 1894; Amerik. Patent 521991 und 521992 vom 26. Juni 1894; Amerik. Patent 522415 vom 3. Juli 1894.

IX. Herstellung von Metallfolien.

Um dünne Blätter, Metallfolien, elektrolytisch herzustellen, werden gewöhnlich besonders vorbereitete Kathodenbleche Anoden aus dem niederzuschlagenden Metall in den entsprechenden Elektrolyten gegenüber gehängt und so lange darin belassen, bis die gewünschte Dicke erreicht ist.

Verfahren von A. K. Reinfeld. 1889.

So kittet A. K. Reinfeld[1]) Papier auf die solcherart dargestellte Kupferhaut und zieht das Ganze von der Unterlage ab. Reinfeld benutzt als Kathoden vernickelte Bleche, welche mit oxydierenden Mitteln oder seifenartigen Materialien behandelt werden, um das Anhaften der Kupferhaut an der Kathode zu verhüten. So werden Metallniederschläge von nur 1 bis 2 Tausendstel Millimeter erhalten.

Vorgang.

Die gut vernickelte und polierte Kathode wird in einer konzentrierten Kaliumchromat- oder Kaliummanganat-Lösung $1/_4$ Stunde liegen gelassen und hierauf abgerieben. Die Platten werden doppelseitig mit Metall überzogen, und kommen die Folien wie poliert von den Kathoden.

Verfahren von C. Endruweit. 1893.

Folien aus Kupfer sowie aus Nickel stellt C. Endruweit[2]) dadurch her, dass die als Form dienenden Metallplatten zuerst mit einer konzentrierten Schwefelalkalilösung behandelt werden, und nach dem Abspülen mit Wasser in eine verdünnte Ätznatronlösung getaucht werden, hierauf abermals gespült und dann in das Metallbad kommen. Unter Umständen ist es angezeigt, die Platten, wenn sie in die Ätznatronlösung kommen, kathodisch mit einer Stromquelle zu verbinden.

Patentansprüche.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Vorbereitung der Metallplatten, auf welche behufs der Fabrikation von Metallpapier eine ablösbare Metallhaut niedergeschlagen werden soll, darin bestehend, dass man die Platten zunächst mit einer Lösung von Schwefelalkali in Wasser und im Anschluss daran noch mit einer Lösung von Ätzkali behandelt. 2. Die spezielle Ausführung des unter Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens, besonders für Platten, auf die eine Kupferhaut niedergeschlagen werden soll, darin bestehend, dass man

---

1) Engl. Patent 3222, vom 22. Febr. 1889.

2) Engl. Patent 2724 vom 7. Febr. 1893; D. R.-P. 82664 vom 25. Jan. 1895, vergl. auch Jahrbuch 2, 194.

die Platten während des Eintauchens derselben in die Ätzkalilösung unter kurzem Stromschluss als negativen Pol benutzt.

Verbe rung Verfah 189

E n d r u w e i t hat das Verfahren in der Weise ausgestattet[1]), dass er nicht mehr eine Metallplatte als Kathode benutzt, sondern ein Metallband ohne Ende. (Vergl. Fig. 12.)

Fig. 12.

Das Metallband M passiert der Reihe nach die Rolle R, die Polierwalze P, kommt dann in das Gefäss G, in welchem es mit einer fünfprozentigen Lösung von Schwefelalkali präpariert wird. Nun passiert es eine Reinigungsvorrichtung A, gelangt in das Nickelbad Ni, wo es mit einem hauchdünnen Nickelniederschlag versehen wird, der, wie bereits oben erwähnt, als Zwischenlage sehr gute Dienste leistet. Das Kupferbad Cu muss selbstredend grösser dimensioniert sein, weil darin der eigentliche Niederschlag erzeugt wird. Ausserhalb Cu ist ein Spülapparat thätig, welcher das Metallband, resp. den in Cu erzeugten Niederschlag von anhaftendem Elektrolyten reinigt.

Damit das Hinterlegpapier, welches von der Rolle P_1 mittels Walzen abgerollt wird, fortwährend den nötigen Klebestoff erhält,

1) Amerik. Patent 676357. Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 99.

wird vom Behälter *K* das Klebemittel (zumeist Kleister) auf den Niederschlag gebracht. Das beklebte Metallband passiert nun einen Dampftrockenapparat *D*, und wird nachher durch scharfe Instrumente das fertige Metallpapier von dem Metallband getrennt und auf P_2 aufgewickelt.

Verfahren Elmore. 1891.

Das Verfahren Elmores, Metallblätter elektrolytisch herzustellen, dadurch dass eine nichtmetallische Zwischenschicht geschaffen wird, habe ich bereits Seite 40 beschrieben, und beschränke ich mich hier, darauf zu verweisen.

Verfahren Dessolle. 1897.

L. E. Dessolle[1]) erzeugt Metallblätter, ferner alle Gebrauchsgegenstände, welche fertig poliert von der Form kommen sollen, in der Weise, dass er die Oberfläche des Formmetalles mit Wasserstoff sättigt. Die Form wird vorher mit einem gegen den Elektrolyten indifferenten Überzug versehen, der durch den Wasserstoff nicht ganz entfernt wird. Als Elektrolyt können Säuren oder Alkalien benutzt werden. Als Anoden jeweilig solche, welche in dem verwendeten Elektrolyten unlöslich sind. Die Spannung beträgt $2^1/_2$ bis 3 Volt, und wird der Vorbereitungsprozess 2 bis 3 Stunden fortgesetzt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, dass man auf der Kathode einen in einem elektrolytischen Bade nicht löslichen Überzug anbringt, diesen in genanntem Bade mit Wasserstoff sättigt und ihn dann poliert.

Verfahren Cowper-Coles. 1899.

Ein dem Elmoreschen Verfahren vom Jahre 1891 ähnliches Verfahren (siehe Seite 40) wurde im Jahre 1899 Cowper-Coles durch das englische Patent Nr. 16210 patentiert. Auch er erzeugt mehrere konzentrische Schichten übereinander und verwendet als Zwischenschicht, zwecks Erleichterung des Abhebens, alkoholische Wachslösung oder eine Oxyd- oder Sulfidschicht. Erstere erreicht er durch Erhitzen in einem Gemisch von Luft und Wasserdampf, letztere durch Eintauchen in Schwefelkalium. Als Kathoden dienen cylindrisehe Messingkerne, denen durch mechanischen Antrieb Umfangs-Geschwindigkeiten bis 1000 Fuss pro Minute erteilt werden. Der Niederschlag fällt bei diesem Vorgange blank und kohärent aus, trotzdem ganz aussergewöhnliche Stromdichten Anwendung finden.

Drehende Kathoden.

Nachdem sich ein aus mehreren übereinderliegenden Metallblättern mit je einer Wachs- oder Sulfidzwischenschicht bestehender Cylinder

---

1) D. R.-P. 98468 vom 12. August 1897; siehe Jahrbuch **6**, 333.

gebildet hat, wird dieser durch einen zur Achse parallel geführten Schnitt geöffnet und die Metallblätter voneinander getrennt.

Verwe dung

Die dieserart hergestellten *Cu*-Folien dienen vorwiegend zur Erzeugung von Dynamobürsten.

Verfah von La auer 8 1898

Von den in der Grosstechnik eingeführten Verfahren zur Herstellung von Metallpapier sei das Verfahren von Landauer[1]) als Beispiel angeführt. In der Galvanischen Metallpapier-Fabrik von Landauer & Co. in Wien werden nebst mit Papier hinterklebten Folien aus Kupfer oder vernickeltem Kupfer auch andere Fabrikate hergestellt, welche durch eine Anzahl von Patenten geschützt sind. So z. B. Dynamo-Kupferbürsten, überkupferte Asbest-Dichtungsringe, Flanschen-Dichtungsringe, bestehend aus Asbest mit loser Kupferumhüllung u. a.

Prinzi

Landauer schlägt auf hochglänzend polierten Messing- oder Neusilberplatten, welche mit einer der früher beschriebenen Abhebungs-Zwischenschicht versehen sind, Kupfer oder zuerst Nickel und darauf Kupfer nieder, trocknet die Metallniederschläge und zieht sie dann entweder ab oder erst nach dem Beleimen mit Papier.

Verwe Bäd

Die zur Kupferabscheidung dienenden Bäder haben die bekannte Zusammensetzung

Wasser	1 Liter,
krystall. Kupfervitriol	200 g,
konzentr. Schwefelsäure	30 „

Als Anoden dienen Elektrolyt-Kupferplatten in der Grösse 500 × 500 mm bei einer Dicke von 8 bis 10 mm. Die Niederschläge müssen vollkommen glatt und warzenfrei sein. Zu diesem Zwecke cirkuliert der Elektrolyt ununterbrochen und wird dabei durch einen Filtrierapparat in Form einer kleinen Filterpresse geleitet, so dass er stets frei von festen Verunreinigungen erhalten wird. Die einzelnen Badtröge sind hintereinander geschaltet, die Kathodenplatten jedes einzelnen Troges parallel. Es befinden sich in jedem Troge vier Anoden und drei Kathoden, und bewegen sich zwischen den Elektroden die Glasstäbe eines mechanischen Rührwerkes.

Die Badspannung beträgt 1 Volt bei einer Elektrodenentfernung von etwa 10 cm, die dabei erreichte Stromdichte etwa 10 Ampère.

Die Dimensionen der mit Blei ausgelegten Holztröge sind: 700 mm lang, 500 mm breit und 700 mm tief.

---

1) Engl. Patent Nr. 15573 vom 15. Juli 1898.

Soll vernickeltes Metallpapier hergestellt werden, so wird auf der in bekannter Weise vorher präparierten Platte ein hauchdünner Nickelüberzug aus folgendem Bade hergestellt:

H_2O . . . . 1 Liter,
$NiSO_4$ . . . . 80 g,
NH_4Cl . . . . 20 „
H_3BO_3 . . . . 10 „

Die Vernicklungsdauer beträgt etwa 1 Minute, die Stromdichte 0,5 Ampère. Die Badspannung beträgt bei einer Elektrodenentfernung von 10 cm 2,3 Volt. Die Badtröge für die Nickelbäder sind aus Steingut, 1 m lang, 50 cm breit, 70 cm tief und besitzen eine Stangenmontierung mit Verbindungsklemmen für eine Kathode und zwei Anoden. Als Anoden werden gewalzte und gegossene Nickelanoden zu gleichen Teilen gemischt, verwendet.

Betrieb.

Die Neusilberplatten, welche 400 × 500 mm gross sind, werden stets hochglänzend geschliffen erhalten, damit die Metallblätter gleichen Glanz aufweisen und sich thunlichst leicht loslösen lassen. In der genannten Firma sind zu diesem Zwecke drei Poliermotore von je 2,5 PS in Verwendung, die von einem Centralgenerator angetrieben werden. Als Poliermittel dient eine Komposition aus Kalk und Fett. Nach dem Polieren werden die Platten mittels Kalkwasser entfettet und kommen in die Oxydierungs-, resp. Schweflungsbäder. Die Dauer dieser Vorbehandlung ist etwa 5 Minuten. Nach sorgfältigem Abspülen mit Wasser werden sie in die Bäder eingesetzt. Sie bleiben etwa 30 Minuten in den Kupferbädern, von denen je 30 in Serie geschaltet sind. Im Ganzen sind 60 Tröge vorhanden. Je eine Serie wird von einem eigenen Motorgenerator gespeist, welcher 125 Ampère bei 35 Volt leistet. Der Betrieb ist ununterbrochen, denn es wird sofort für jede den Trögen entnommene Platte eine neue eingesetzt, um eine Verschiebung der Stromverhältnisse zu vermeiden. Die verkupferten Platten kommen nach einer abermaligen Spülung in einen Trockenraum, wo jede Feuchtigkeit entfernt wird, hierauf in eine Walzenpresse, wo von einem Behälter vorerst Klebemittel aufgetragen wird, die beleimte Schicht mit Papier bedeckt und dann die Platte mit dem Papier der Wirkung zweier Druckwalzen ausgesetzt wird. Nun werden die beklebten Platten abermals getrocknet, und dann die Metallpapiere abgelöst, was nach dem Lostrennen der Ränder durch ein messerartiges Instrument leicht bewirkt werden kann.

Dichtungsringe.

Sollen nur Kupferfolien hergestellt werden, die nicht mit Papier hinterklebt werden, so wird der Kupferniederschlag etwas stärker

ausgeführt, und zwar beträgt dann die Expositionszeit bei gleichen Stromverhältnissen 45 Minuten.

Die Flanschendichtungsringe, das sind Kupfermetall-Dichtungsringe mit Asbesteinlage, bilden in genanntem Werke einen grossen Artikel und haben folgende Zwecke zu erfüllen:

Sie sind ausserordentlich weich und besitzen infolge des zähen, elastischen Kupfermantels eine ausserordentliche Anpassungsfähigkeit, welche die Schmiegsamkeit des Asbests voll zur Geltung kommen lässt. Dabei wird die Asbesteinlage gegen die stark zerstörenden Einflüsse des Dampfes, Kondens- und Kühlwassers u. s. w. durch die nahtlose, nach innen abschliessende Kupferrille geschützt (siehe Fig. 13).

a ist hierbei die Asbesteinlage, *b* der Kupfermantel. Infolge der durchweg metallischen Oberfläche der Ringe, wird das Festbrennen an den Dichtungsflächen verhindert und sind solche Einlagen daher nach mehrmaligem Zerlegen der Dichtungsstellen dennoch wieder gebrauchsfähig. Die Dichtungsringe werden nach dem Schnell-Galvanoplastik-Verfahren des Verfassers hergestellt, und dient zum Speisen des 3000 Liter fassenden Bassins eine Dynamo, welche 1000 Ampère bei 6 Volt leistet und ebenfalls durch einen separaten Elektromotor angetrieben wird. Der Elektrolyt wird durch einen Kompressor in Wallung gebracht[1]). Die Wanne besitzt in Parallelschaltung 9 Kathoden und 10 Anodenstangen. Zur Kontrolle des Dickenwachstums der Niederschläge ist in jede Kathodenzuleitung ein Ampèremesser eingeschaltet, so dass man von den Grössenverhältnissen der Elektroden unabhängig wird. Die Stärke der Kupferniederschläge wird hier auf 0,1 bis 0,2 mm gebracht, und beträgt die Expositionszeit gemäss der angewendeten Stromdicht von 6 Ampère pro Quadratdezimeter etwa 15 Stunden (siehe die entsprechende Tabelle).

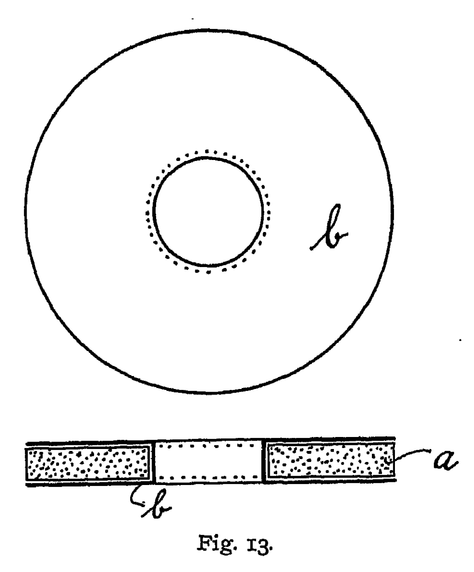


Fig. 13.

---

[1]) Vergl. auch Pfanhauser, „Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung", 4. Auflage, 1900.

Als Kathoden werden Messingringe verwendet, welche vernickelt und mit der gleichen Zwischenschicht versehen werden, wie die Platten zur Herstellung von Metallpapier. Die Ringe sind ebenso stark wie die Arbeitseinlage, für die die Kupfermäntel bestimmt sind, und zwar zumeist 5 mm. Die erzeugten Kupferniederschläge werden mit einem spatelartigen Instrument losgelöst, wobei die Geschicklichkeit des Arbeiters eine grosse Rolle spielt.

Kaft-centrale.

Als Kraftquelle dient eine 50pferdestärkige Dampfmaschine, von welcher jetzt 35 PS. ausgenutzt sind. Ein der Dampfmaschine angepasster Centralgenerator liefert den Strom für die ganze elektrische Kraftübertragung, die, wie bereits angedeutet, in dieser Anlage vollkommen durchgebildet ist. Die Anlage umfasst einen Gesamtflächenraum von etwa 600 qm und produziert täglich 3000 Bogen Metallpapier und etwa 2000 Stück Dichtungsringe und beschäftigt normal 60 Mann. Der Kupferverbrauch pro Jahr beträgt ungefähr 30 Tonnen, das Anlagekapital beträgt 280 000 Mk.

Leistung der Anlage.

Rentabilität.

Die Rentabilitätsberechnung, welche mir von der Firma Landauer & Co. andeutungsweise mitgeteilt wurde, und die ich auf Grund meiner Annahmen durchführte, stellt sich wie folgt.

Rentabilitätsberechnung.

1. Tägliche Betriebskosten:

300 PS.-Stunden à 5 Pfg. pro Tag	15 Mk.,
Kupferverbrauch = 100 kg Elektrolytkupfer	120 „
60 Arbeiter, à 40 Pfg. pro Stunde, täglich	240 „
Direktor, 4000 Mk. jährlich, pro Tag daher etwa . .	13,50 Mk.,
10 Prozent Amortisation des Anlagekapitals . . .	95 Mk.,
5 Proz. Verzinsung des Anlagekapitals	47,50 Mk.,
40 Prozent Regie vom Tagelohn	96 Mk.,
Unvorhergesehenes	23 „
Summa:	650 Mk.

Stellt man die tägliche Produktion entgegen, so ergiebt sich:

3000 Bogen Metallpapier zu 360 Mk. pro Tausend	1080 Mk.,
2000 Stück Dichtungsringe zu etwa 1200 Mk. pro Tausend	2400 „
Summa	3480 Mk.,
hiervon ab 30 Proz. Rabatt für Wiederverkäufer .	1044 „
Betriebskosten	650 „
verbleiben als täglicher Reingewinn	1784 Mk.

Das Verfahren von Landauer wird in Wien durch die Firma Galvanische Metallpapier-Fabrik, vormals Landauer & Co. praktisch ausgeführt, und wird von dieser Firma auch für sämtliche Länder der Betrieb im Licenzwege übertragen.

Ausübu

Auch zur Herstellung von Blattsilber und Blattgold eignen sich die abziehbaren elektrolytischen Überzüge ganz vortrefflich. Von den vielen diesbezüglichen Patenten erwähne ich die Verfahren von St. W. Wood[1]), H. Perner[2]), sowie von J. Brandt & G. W. von Nawrocki[3]).

Blattsilb und Blattgo

Nach letzterem Verfahren werden Kupferplatten als Kathoden benutzt. Um das feste Anhaften des Niederschlages zu verhüten, wird eine dünne Zwischenlage von Wachs (Lösung von Wachs in Alkohol) angewendet.

Verfah von J. Bra und G. W Nawro 188

Für Gold, Silber, Nickel, Messing u. s. w., wofür neutrale oder cyankalische Lösungen gebräuchlich sind, wird eine Lösung von Harz in Benzol in Vorschlag gebracht. Bloss für Kupfer, welches aus stark schwefelsaurer Lösung abgeschieden wird, dient eine Zwischenlage von Wachs, das in Alkohol gelöst ist. Das Lösungsverhältnis ist 1 : 50. Die verwendeten Bäder sind die in der Galvanotechnik gebräuchlichen, und verweise ich auf die Spezialwerke.

Die Dauer der Niederschlagsarbeit ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Zeitda für Edelm blätt Erzeu

Metall	Dicke des Metallblattes mm	Angewendete Stromdichte in Ampère pro Quadratdezimeter			
		0,05	0,1	0,2	0,3
		Zeitdauer in Stunden und Minuten			
Silber	0,0002	$6^1/_2$	$3^3/_4$	$1^1/_2$	1
	0,0005	16	8	4	$2^1/_2$
	0,0010	32	16	8	5
	0,002	1^h 04	32	16	10
	0,005	2^h 36	1^h 18	39	26
	0,01	5^h 12	2^h 36	1^h 18	52
Gold	0,0002	13	$6^1/_2$	$3^1/_4$	2
	0,0005	32	16	8	$5^1/_4$
	0,0010	1^h 04	32	16	$10^1/_2$
	0,002	2^h 39	1^h 04	32	21
	0,005	5^h 18	2^h 39	1^h 20	53
	0,01	10^h 36	5^h 18	2^h 39	1^h 46

Bei der Herstellung von Metallpapier aus Gold oder Silber wird das Edelmetallhäutchen gewöhnlich mit einem entsprechenden

1) Engl. Patent Nr. 3537 vom 30. Oktober 1873.
2) Engl. Patent Nr. 10126 vom 7. August 1886.
3) D. R.-P. Nr. 43351 vom 25. September 1887.

galvanischen Niederschlage verstärkt, um eine dauerhaftere und innigere Verbindung des Metallblattes mit dem Papier zu bewerkstelligen. Für Gold kommt zumeist nur Kupfer oder Messing in Betracht, weil erwiesenermassen die Unterlage durch die dünnen Goldhäutchen durchwirkt, so dass z. B. Kupfer dem Goldblättchen einen rötlichen, Silber einen grünlichen Ton verleiht.

Patent-ansprüche.

Der Prozess wird durch folgende Patentansprüche gekennzeichnet und geschützt.

1. Das Verfahren zur Herstellung von Metallpapier (-Pappe oder dergl.), darin bestehend, dass zuerst eine äusserst dünne Metallschicht chemisch oder galvanisch auf einer glatten, geeignet isolierten Metallplatte niedergeschlagen, hierauf das gebildete Metallhäutchen mit der Unterlagsplatte getrocknet, sodann die freie Fläche des Metallhäutchens mit Bindemittel versehen, und schliesslich auf das noch auf der Unterlagsplatte befindliche Metallhäutchen angefeuchtetes Papier gelegt, bezw. Papierbrei aufgetragen und durch Walzprozess, bezw. Druck so innig mit dem Metallhäutchen vereinigt wird, dass das gebildete Metallpapier von der Unterlage abgehoben werden kann, ohne zu zerreissen. 2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 die Abänderung: a) Dass an Stelle eines Metallhäutchens zwei oder mehr übereinander liegende, ein Ganzes bildende Metallhäutchen von verschiedenem Metall auf der Unterlagsplatte erzeugt werden, bevor die Vereinigung des Metallhäutchens, bezw. der Metallhäutchen mit dem Papier, Papierbrei, Pappe oder dergl. stattfindet: b) dass, anstatt das Bindemittel erst auf die Metallhaut aufzutragen und dann das Papier darüber zu legen, mit Bindemittel versehenes Papier, Papierbrei, Pappe oder dergl. direkt auf das trockene Metallhäutchen gebracht wird.

[Ve]rfahren Endru[we]it. 1891.

Der Umstand, dass letzterem Verfahren mehrere Mängel anhaften sollen, worunter die geringe Haltbarkeit des Metallblattes auf dem Papierbogen und das jedesmalige Polieren der Kathodenplatten genannt wird, wodurch sich der Preis eines Bogens Edelmetallpapieres auf etwa 1 Mk. stellen soll, hat C. Endruweit[1]) veranlasst, eine andere Methode ausfindig zu machen, wonach es möglich sein soll, denselben Bogen zum Preis von 10 Pfg. herzustellen.

Endruweit formuliert folgende Patentansprüche:

[P]atent-[ans]prüche.

1. Eine Ausführungsart des durch Patent Nr. 43 351, Anspruch 1, geschützten Verfahrens, bei welcher die Isolierung der die Metallschicht aufnehmenden Kathodenplatte mittels einer Sulfidschicht

1) D. R.-P. 68561 vom 16. Juni 1891; Amerik. Patent Nr. 510013.

erfolgt, welche durch Benetzen mit einer 1 Prozent Spiritus enthaltenden Lösung von Mehrfach-Schwefelalkali oder Schwefelwasserstoff-Schwefelalkali erhalten wird. 2. Zur Erleichterung der Verbindung des auf der Kathodenplatte nach Anspruch 1 erhaltenen Metallniederschlages mit dem Papierbogen das Verfahren, dass man die Kathodenplatte mit dem Kupfer-, bezw. Nickelniederschlag unter Einwirkung des elektrischen Stromes kurze Zeit in eine Zinkvitriol-Lösung bringt und den Niederschlag direkt mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat, Mercaptan, Allylsulfid behandelt oder die genannten Mittel dem zu verwendenden Klebstoff beimengt.

Vergoldung oder Versilberung erfolgt durch Anreiben der Kupferniederschläge mit den geeigneten cyankalischen Lösungen, welche Gold oder Silber enthalten.

Verfahr E. Schrö 1900.

Vor kurzem wurde E. Schröder[1]) im Deutschen Reich ein Patent auf ein Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege erteilt.

Schröder bedeckt die fein polierten und geschliffenen Metallplatten mit einer Grundierschicht, das ist eine emailleähnliche Masse, welche durch Aufschmelzen einer dünnflüssigen Glasur, bestehend aus Metalloxyden oder ähnlichen Gemischen gebildet ist. Durch diese, eine glatte Schicht vorstellenden Überzüge leuchtet der Polierglanz der Unterlage hindurch, und soll diese Glasur bewirken, dass der Niederschlag auf der dem Metall zugekehrten Seite ebenso dicht und glänzend ausfällt, als wenn er sich auf der polierten Metallplatte selbst erzeugt hätte. Ein einmaliger Emailleanstrich genügt für viele Operationen, denn es wird die Metallfolie einfach abgelöst, und ist die Platte für einen neuen Überzug sofort wieder gebrauchsfähig.

Es sollen sich auf diese Weise mit Leichtigkeit Folien aus Gold, Silber und Nickel herstellen lassen.

Schröder giebt an, dass die Grundierung weder in sauren noch alkalischen, weder in kalten noch in heissen Bädern leidet. Schröder nimmt aber wohl an, dass die grundierten Kathoden stets kathodisch polarisiert sind, und wäre für die Stromleitung die Ansicht Streintz[2]) massgebend, wonach die Metalloxyde der Grundierschicht, selbst in der feinen Verteilung, wie sie eine solche Glasur darstellt, die Stromleitung bis zur Metallunterlage veranlassen.

---

1) D. R.-P. 123658 vom 6. April 1900.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 921.

Blattgold nach J. W. Swan. 1896.

Blattgold stellt J. W. Swan[1]) auf elektrolytischem Wege auf polierten, ganz dünnen Kupferplatten her. Als Bad benutzt er jedes brauchbare Goldbad. Die Schicht wird nach Belieben dick gemacht. Das Kupferplättchen wird dann in Eisenchlorid-Lösung oder in Salpetersäure gelöst, wobei das Gold als dünnes, jedoch vollkommen zusammenhängendes Häutchen zurückbleibt. So stellte J. W. Swan Blätter von weniger als 0,0001 mm Dicke her, die selbst das Licht durchscheinen liessen.

Herstellung ebener Flächen. Rieder. 1899.

In dieses Kapitel fällt Rieders[2]) Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. Das vorliegende Verfahren bezweckt, auf unebenen Flächen, wie diese bei Gussplatten naturnotwendig ent-

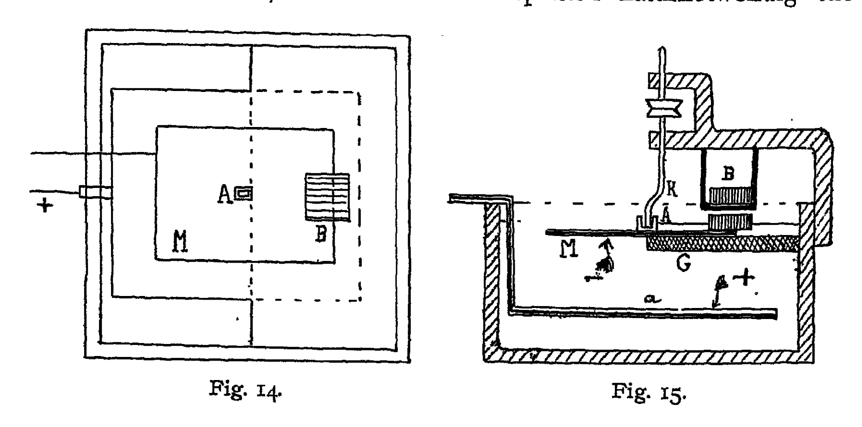


Fig. 14. Fig. 15.

stehen, eine hochglänzende Fläche herzustellen und die betreffende Platte gleichzeitig auf eine bestimmte Dicke zu bringen. Es soll damit gewissermassen die Schleif- oder Polierarbeit ersetzt werden und gleichzeitig die damit eintretende Materialverschwendung entfallen. Rieder benutzt zu seinem gewiss sinnreichen Verfahren folgende Apparate:

Apparat.

Eine polierte Glasplatte *G* (Fig. 15) ist im Elektrolysierbottich befestigt und schleift die zu glättende Metallplatte *M* auf deren oberer Fläche. Die bei *K* gekröpfte Welle greift in den Ansatz *A* der Metallplatte lose ein. Die Platte wird durch eine bewegliche schwere Rolle *B* an die Glastafel gedrückt, während bei der Bewegung der Welle die Platte exzentrisch bewegt wird. Die Anode *a* ist parallel zur Platte *M* am Boden des Gefässes angebracht.

---

1) L'Electricien XII, 1896, 173, nach Moniteur industriel.
2) D. R.-P. 117097 vom 15. Dezember 1899.

Andere führun form Appar

Der Apparat kann auch nach der Zeichnung Fig. 16 konstruiert sein. Hierbei wird die zu glättende Platte durch Exzenterantrieb hin- und hergezogen, während die Beschwerungsrolle *B* den erwähnten Druck ausübt und die Metallplatte an die Glastafel *G* andrückt.

Wirkun weise

Wird eine mit Vertiefungen versehene Metallplatte in gewöhnlicher Weise mit einem Metallniederschlage versehen werden, so würde sich der Niederschlag entweder (bei kleinen Stromdichten!) gleichmässig ansetzen und die vorhandenen Vertiefungen erhalten bleiben oder es könnte sich, namentlich bei forciertem Betriebe, der entstehende Niederschlag vorzugsweise an den Erhabenheiten ansetzen und würden dadurch die Unebenheiten erst recht zu Tage treten. Rieder ist der Ansicht, dass durch seine Apparatur bewirkt wird, dass sich der Metallniederschlag an denjenigen Punkten, welche

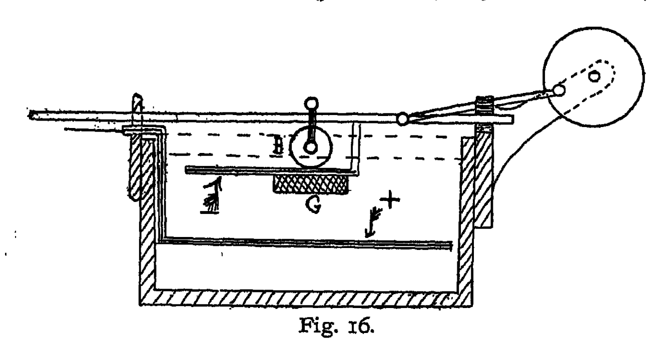


Fig. 16.

durch das Berühren mit der Glasplatte fortwährend gestört werden, langsamer bildet, als an den beim Schleifen unberührten Vertiefungen.

Die Wirkung der Glastafel erscheint dem Verfasser allerdings auch nicht vollkommen verständlich[1]), es soll aber Thatsache sein, dass vollkommen ebene Platten aus dem Apparat kommen, die sich für typographische Zwecke vorzüglich eignen sollen. Eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Prozesse von Dumoulin, den ich später beschreibe, kann dem Riederschen Verfahren wohl zu Grunde liegen, doch sagt Rieder nichts von einer Einfettung oder Isolierung der vorspringenden Teile.

Elmc fahr Erz von

Maschinell durchgearbeitet ist das Verfahren von Francis Edward Elmore[2]). Er erzeugt mit seiner Apparatur vorzugsweise solche Metallbleche elektrolytisch, welche weich sind, und die durch die angebrachten Polierer noch glänzend gedrückt werden können. So z. B. Kupfer, Zinn, Silber und dergl.

1) Siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 88.

2) Engl. Patent Nr. 9214 vom 15. Juli 1886.

Apparat. Der Apparat ist in Fig. 17 in zwei Ansichten abgebildet. Die Platte a wird durch Schieberpaare b_1 geführt und in der Pfeilrichtung von links nach rechts geführt, während der Niederschlag durch Polierer geglättet wird. Der Antrieb des Apparates erfolgt durch Riemen-

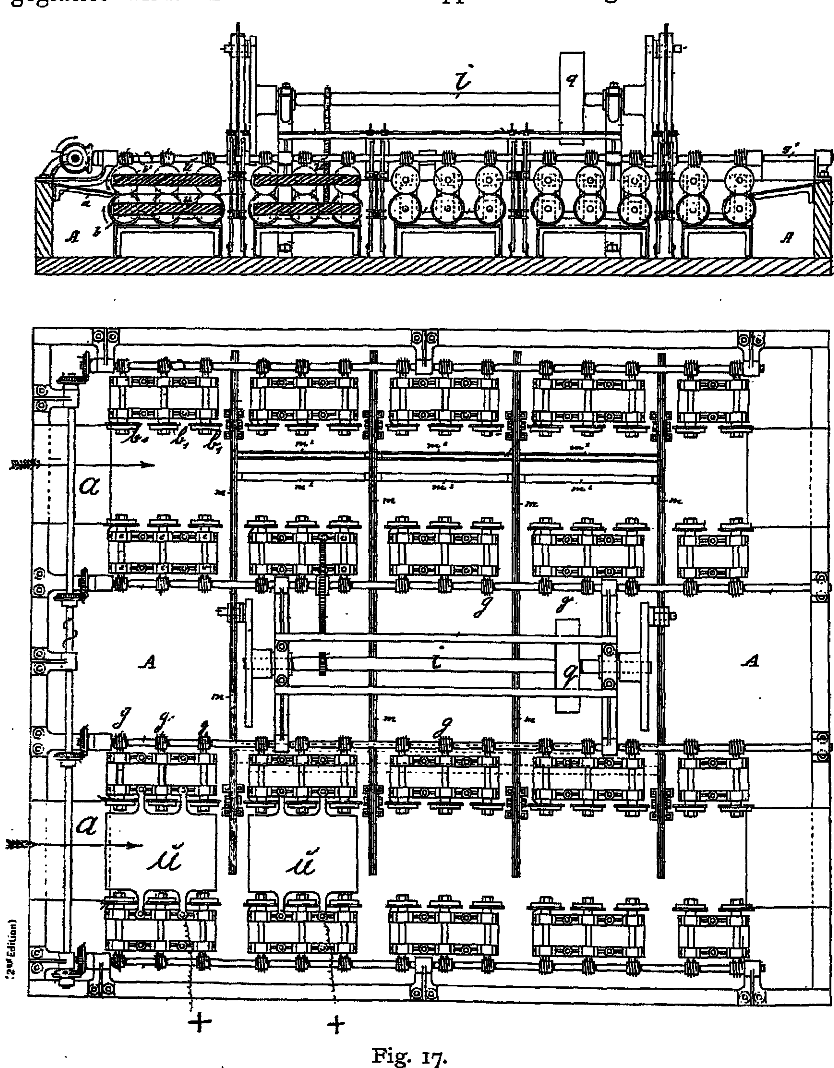


Fig. 17.

scheiben q, der der Schieber durch Schneckengetriebe g. Die Polierer (aus Achat oder dergl.) sitzen auf den Kreuzstangen m, welche von der Hauptwelle i durch eine Exzenterscheibe in Bewegung gesetzt werden. Die Anoden u liegen ober- und unterhalb der zu bearbeitenden Platten. Von den beweglichen Tischen a werden die fertigen Platten

abgetrennt, und man erhält auf diese Weise doppelseitig polierte Bleche.

Sollen endlose Bleche oder Folien hergestellt werden, so wird der Apparat in der Weise modifiziert, dass ein endloses Metallband über Rollen geführt wird, auf welchem Band vorerst in bekannter Weise eine Zwischenschicht hergestellt wird.

X. Herstellung von Drähten u. ä.

Vorteile elektr. Kupfers Leitun

Es ist bislang praktisch nur möglich gewesen, Drähte aus Kupfer auf elektrolytischem Wege in einem Zustande herzustellen, der noch ein nachträgliches Ziehen erforderte, wenigstens immer dann, wenn es sich um Handelsware drehte. Ausgenommen hiervon sind bloss die ganz schwachen Folien, welche als Widerstandsdrähte (wenn man diese so bezeichnen darf) benutzt werden können. Die hohe Zugfestigkeit, welche das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer besitzt (siehe die Arbeiten und Untersuchungen von Hübls), kommen sonst keinem anderen auf elektrolytischem Wege niedergeschlagenen Metalle zu, höchstens mit Ausnahme des Nickels, worüber aber meines Wissens noch nichts veröffentlicht wurde.

Verfah Elking 187

Bekanntlich wird die Leitfähigkeit des Kupfers ausserordentlich von Verunreinigungen beeinflusst, und ist die chemische Reinheit des Kupfers, wie sie durch die Elektrolyse reiner Kupfersulfat-Lösungen gewährleistet wird, von jeher gewürdigt worden. Schon im Jahre 1870 wurde J. B. Elkington[1]) eine Methode patentiert, nach welcher elektrolytisch reines Kupfer, ohne es zu schmelzen, zu Draht verarbeitet werden konnte.

Verfa Fox.

Die Methode Elkingtons bestand darin, dass zuerst elektrolytisch dünne Platten niedergeschlagen wurden, welche dann in quadratische Streifen zerschnitten wurden. Diese wurden wie gewöhnlich gezogen und, bereits gerundet, im Kupferbade verdickt und hierauf abermals gezogen. Mit Bezug auf die eben genannten Patente hat E. Fox[2]) später die Ausverkupferung der Drähte verbessert, indem er einen passenden Apparat schuf, der aber keine nennenswerten Eigenheiten aufwies.

---

1) Engl. Patent Nr. 2525 vom 20. September 1870.

2) Engl. Patent Nr. 3455 vom 27. August 1879.

Achesons Verfahren zur Herstellung zweifacher Drähte. 1886.

Leitungsdrähte, welche zwei voneinander getrennte Leitungen in sich enthalten, werden nach E. G. Achesons[1]) Verfahren hergestellt. Der eine Kern, welcher den Kern dieses doppelten Leiters bildet, wird mit einer isolierenden Schutzhülle aus Asphalt oder dergl. umgeben und hierauf beim Durchziehen durch einen Graphitbehälter innerhalb dieses auf maschinelle Weise durch Anbürsten von Graphit leitend gemacht. Hierauf gelangt die derartig elektrisch leitend gemachte Umhüllung mit dem Draht in den. elektrolytischen Trog, in welchem die zweite Kupferschicht in der Weise niedergeschlagen wird, dass anfänglich mit einer höheren Stromdichte und später mit einer kleineren Stromdichte Kupfer in der gewünschten Dicke abgeschieden wird. Man muss anfänglich mit einer höheren Stromdichte arbeiten, um den Graphit rasch zu überkupfern, während bei der darauffolgenden kleineren Stromdichte der Zweck verfolgt wird, den Niederschlag biegsam zu gestalten. Die Badspannung muss deshalb anfangs 3 Volt betragen, und kann man, nachdem der Graphit überkupfert ist, auf die Badspannung von 1 Volt heruntergehen.

Achesons Verfahren ist durch die Patentansprüche geschützt:

Patentansprüche.

1. Ein elektrischer Leiter, bestehend aus einem Draht, einer isolierenden Umkleidung aus Fasermaterial und Asphalt, einer dünnen Schicht aus elektrolytisch niedergeschlagenem Kupfer, einem Überzug aus einer metallischen Legierung und einer Schutzdecke. 2. Das Verfahren zur Herstellung des im vorhergehenden Patentanspruche bezeichneten Leiters, welches darin besteht, dass auf dem durch Fasermaterial und Asphalt u. s. w. isolierten Draht, nachdem man seine Oberfläche durch Bürsten u. s. w. mit Graphit überzogen und und leitend gemacht hat, kontinuierlich zuerst in einem kleineren Bade durch starke elektromotorische Kraft eine verhältnismässig harte, krystallinische Kupferschicht, auf dieser in einem grösseren Bade durch schwächeren Strom ein relativ weicher und biegsamer Kupferniederschlag erzeugt und der Draht alsdann durch eine flüssige Masse einer leicht schmelzbaren Metall-Legierung geleitet wird.

E. A. Tavernier[2]) machte im Jahre 1901 den Vorschlag, dünne Kupferdrähte, welche auf gewöhnlichem Wege hergestellt würden, galvanisch zu verstärken, und hat für diesen Zweck einen Trog konstruiert, durch welchen die Drähte über mehrere Rollen gezogen

---

1) D. R.-P. 38914 vom 2. Juni 1886; Engl. Patent Nr. 7394 vom 2. Juni 1886.

2) Engl. Patent Nr. 1680 vom 29. Januar 1891.

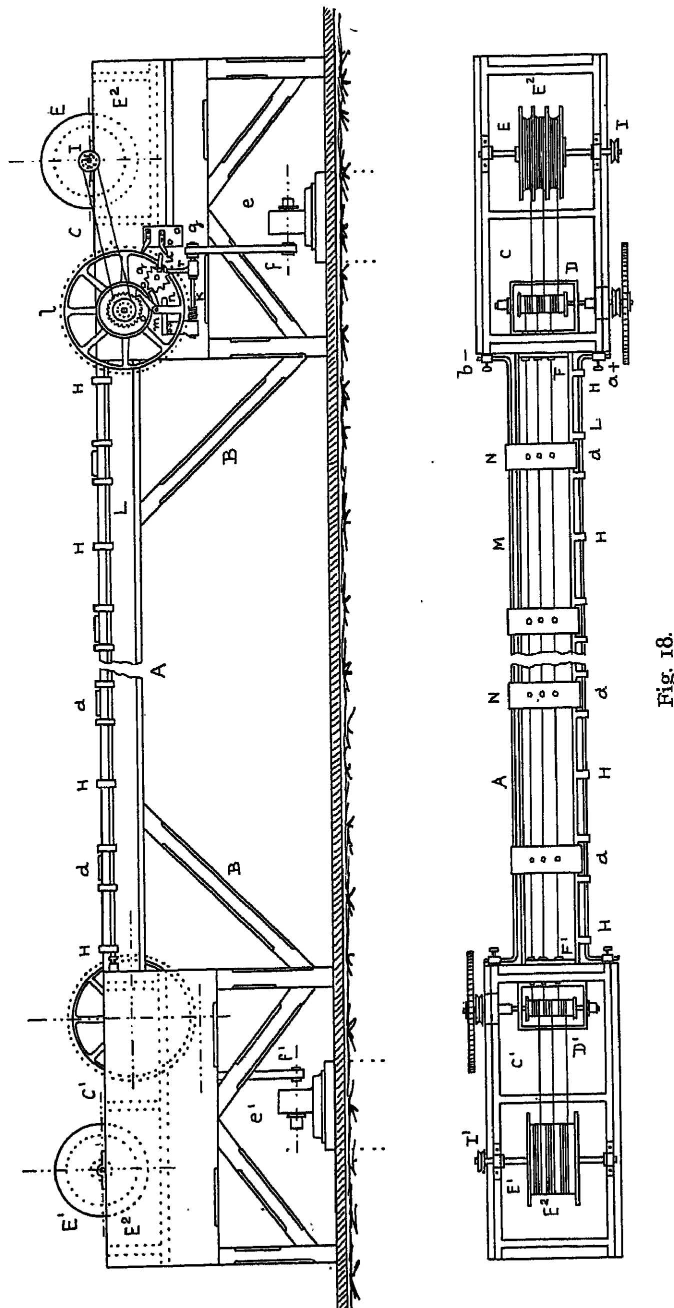


Fig. 18.

werden, so dass der gesamte Weg auch bei ziemlich grosser Durchziehgeschwindigkeit innerhalb des Bades möglichst gross werde.

Die Konstruktion des Apparates ist höchst einfach. Der Draht läuft innerhalb des Bades über Rollen aus Isolationsmaterial, etwa Porzellan oder Glas, und ausserhalb über Metallrollen, welche den Antrieb der Apparation darstellen. Zwischen den Drähten sind Anoden angebracht und der Elektrolyt wird kontinuierlich mittels einer Saugpumpe bewegt.

Verfahren W. Swan. 1891.

J. W. Swan [1]) verfolgt bei seinem Verfahren das Prinzip, auf einer Kathode fortwährend Kupfer abzuscheiden und es im Apparat selbst durch Ziehlöcher zu ziehen und dadurch die glatte Oberfläche und die gewünschten Querschnitte zu erhalten.

Patentansprüche.

Die Patentansprüche hat Swan folgendermassen formuliert:

1. Verfahren zur Herstellung von Draht durch elektrolytischen Niederschlag und Ziehen, wobei der Draht gleichzeitig durch ein elektrolytisches Bad und die Ziehlöcher hin- und hergezogen wird.
2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens, bei welcher an beiden Enden des mit Ziehplatten (FF_1) versehenen Troges (A) für das elektrolytische Bad Durchziehtrommeln (DD_1) und Aufwickeltrommeln (EE_1) für den Draht angeordnet sind und diese von einer selbstthätig sich ein- und ausschaltenden Kraftquelle gedreht werden und den Draht in abwechselnder Richtung durch das Bad und die Ziehlöcher bewegen.

Der Apparat.

Swan benutzt zu seinem Verfahren den umstehend (Seite 69) abgebildeten Apparat (Fig. 18). In einem langen, schmalen Trog A befindet sich der Elektrolyt normaler Zusammensetzung. Die beiden Längsenden des Troges werden durch Platten FF_1, die mit Ziehlöchern versehen sind, abgeschlossen. Es schliesst sich nun beidseitig ein Raum CC_1 an, in welchem sich zwei Ziehtrommeln DD_1 befinden, welche den Draht spannen. Von hier gelangt der Draht auf eine weitere grosse Trommel EE_1 in einen Spülbottich, wo die Drähte gewaschen werden. Der Antrieb der Trommel EE_1 erfolgt durch Schnüre JJ_1. Die Drähte werden vermittelst des Kontaktes M kathodisch mit einer Stromquelle verbunden, und erfolgt die Stromzuführung durch Bürsten N.

Die Zuleitungen N sind durch Glasrohre gesteckt und von den Kupferanoden ii durch Gehäuse aus nichtleitendem Material isoliert. Solcher Zuleitungen sind mehrere im Bade angebracht.

---

1) D. R.-P. 63030 vom 9. Oktober 1891; Engl. Patent Nr. 19586 vom 1. Dezember 1890, vergl. auch Lum. élektr. E. Andreoli 1892, 45, 66.

Die Drähte werden so in den Apparat eingelegt, dass man am einen, z. B. dem der Trommel D_1 entgegengesetzten Ende des Troges A den Draht durch ein Loch der Ziehplatte F_1 einzieht und hierauf an der Trommel D_1 befestigt, worauf man diese so lange dreht, bis eine Drahtlänge gleich der des Troges A aufgewickelt ist. Man macht dann das befestigte Ende wieder los und dreht die Trommel weiter. Das sich nunmehr abwickelnde Drahtende wird an der Trommel E_1 befestigt. So verfährt man, bis der Draht vollständig eingezogen und auf der Trommel aufgewickelt ist, worauf man sein freies Ende durch die Ziehplatte F am anderen Trogende steckt und den Draht an der Trommel D befestigt. Jeder dieser Drähte, welcher als Träger für den darauf zu erfolgenden Metallniederschlag dient, soll wenigstens die vierfache Länge des Troges A haben.

Einlegen Drähte den Appa

Es wird bei einer Temperatur von 20 Grad C. gearbeitet, sobald es sich um Kupfer- oder Silberdrähte handelt. Für Nickeldrähte dürfte sich der Apparat ebenfalls eignen, wenn er gemäss der Verwendung warmer Lösungen entsprechend abgeändert wird. Bei Kupfer wird mit einer Badspannung von 1 Volt gearbeitet, und darf das Bad nicht mehr als 3 Prozent Schwefelsäure enthalten, weil sonst das Kupfer an seiner Zugfestigkeit einbüssen würde. Über die angewendeten Stromstärken giebt die Tabelle im Anhang Aufschluss. Es richtet sich selbstredend die aufzuwendende Stromstärke nach der Meterzahl der der Elektrolyse ausgesetzten Drähte, sowie nach dem jeweiligen Durchmesser derselben, der für die Oberfläche massgebend sein muss.

Betrieb.

Die Durchziehgeschwindigkeit richtet sich nach der angewendeten Stromdichte und den Dimensionen der Ziehlöcher. Bei einer normalen Stromdichte von 1 bis 1,5 Ampère pro Quadratdezimeter wird man keine grössere Durchziehgeschwindigkeit als 1 m pro Minute anwenden, um die Drahtoberfläche möglichst oft mit den Kanten der Ziehlöcher in Berührung zu bringen und so auf diese Weise ein Verdichten und Glätten des niedergeschlagenen Kupfers herbeizuführen.

Zum Antrieb des Apparates dienen am besten zwei Elektromotoren $e e_1$, welcher jeder etwa 1 Pferdestärke leistet. Diese beiden Motoren setzen die Trommeln $D D_1$ abwechslungsweise in Drehung, so dass der durch den Niederschlag immer dicker werdende Draht durch die Löcher der Ziehplatte $F F_1$ hin- und hergezogen und auf die Trommeln $E E_1$ aufgewickelt wird. Während der Draht von der Trommel D oder D_1 aus dem Trog gezogen wird, wird gleichzeitig von der anderen Trommel D_1 oder D frischer Draht von den

beiden Aufwickeltrommeln in den Trog befördert, in welchem er eine weitere Verstärkung erlangt. Ist die durch diese erneute Metallauflage entsprechend dicker gewordene Drahtlänge am einen Trogende durch die dortige Ziehplatte gezogen und aufgewickelt worden, so wird an diesem Ende die Durchziehtrommel abgehängt, dagegen die Durchziehtrommel am anderen Ende eingehängt, so dass jetzt der Draht in der entgegengesetzten Richtung das Bad durchzieht. In dieser Weise fährt man so lange fort, bis man durch die immer erneute Zufuhr von Metall mit nachfolgender Bearbeitung durch die Ziehplatte die verlangte Drahtlänge erzeugt hat.

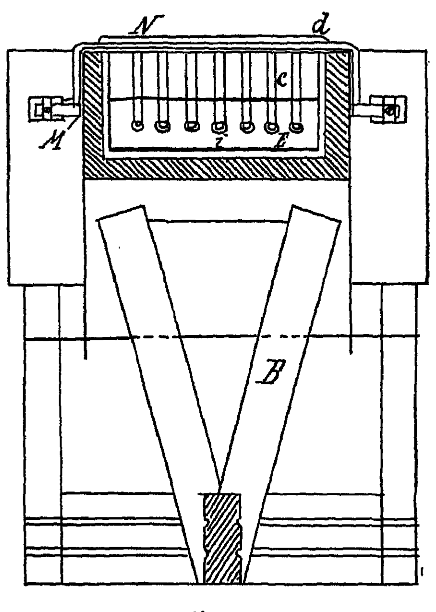


Fig. 19.

Die beiden Durchziehtrommeln D und D_1 können selbstthätig durch die später beschriebene Einrichtung auf rein mechanischem Wege an- und abgehängt werden oder aber auch, falls Elektromotorenantrieb verwendet wird, durch geeignete Umschalter, welche jedesmal nach dem Durchziehen einer Drahtlänge die der Troglänge entspricht, ein Stromschlussstück schliessen oder öffnen, wodurch die beiden Elektromotoren e und e_1 abwechselnd in den sie mit Strom versehenden Stromquellen eingeschaltet, bezw. ausgeschaltet werden. Wie aus den Fig. 18 u. 19 ersichtlich, wird jede der beiden Trommeln DD_1 von dem dazu gehörigen Elektromotor und durch Ringe f, g und Schneckenradgetriebe k, l getrieben. Wenn es gewünscht wird, kann man auch die Kraftquelle unmittelbar mit der Schraubenspindel h durch eine Kuppelung verbinden. Eine am Schneckenrade befestigte Schaltklinke m wird durch den Druck einer Feder n in eine auf der Welle der Trommel D befestigtes Schaltrad o eingelegt gehalten. Ein am Schneckenrade l mittels Achse gelagertes Sternrad q wird nach jeder vollen Umdrehung des ersteren durch Anstossen an einen festliegenden Vorsprung der Klinke r um einen Zahn weiter gedreht. Eine Rückdrehung des Rades q wird

durch eine Sperrklinke *r* verhindert. Bei jeder Umdrehung hebt das Rad *q* durch einen Stift die Klinke *m* aus dem Schaltrad *o* aus, so dass sich die Trommel frei unter dem Zuge des Drahtes in der entgegengesetzten Richtung drehen kann, wenn der Draht auf die Trommel am anderen Ende des Troges aufgewickelt wird.

Gleichzeitig mit dem Ausheben der Klinke *m* oder unmittelbar darauf trifft ein am Rade *q* befestigtes Stromschlussstück *u* gegen einen Kontakt und stellt so eine elektrische Verbindung zwischen diesem und einem am Rade *l* angeordneten Stromschlussstück her, wodurch der Stromkreis eines Umschalters geschlossen wird, welches den bisher wirksam gewesenen Elektromotor aus dem Hauptstromkreise aus, dagegen den anderen Elektromotor in ihn einschaltet, so dass nunmehr die Bewegungsrichtung des Drahtes umgekehrt wird. Auf diese Weise wird der Draht mechanisch hin- und hergezogen, bis die gewünschte Drahtlänge erzeugt ist und der Draht die bestimmte Dicke hat.

Nach Berechnung des Verfassers sind mit einem solchen Apparat, der einen 10 m langen Trog besitzt, in 10 Stunden folgende Leistungen zu erzielen, wenn angenommen wird, dass 30 Ziehlöcher angebracht sind, so dass der Apparat jeweilig 300 m Draht der Elektrolyse exponiert.

Draht von Millimeter Durchmesser	Es sind in 10 Stunden zu erzeugen kg	Bei einem Strombedarf pro Apparat von Ampère[1])	Oberfläche pro lfd. Meter in Quadrat-dezimeter	Querschnitt des Drahtes in Quadrat-millimeter	Gewicht pro Meter in Gramm
1	14,2	120	0,31	0,79	6,99
2	28,4	240	0,62	3,14	27,96
3	42,6	360	0,93	7,07	62,95
4	56,8	480	1,24	12,57	111,90
5	70,0	600	1,55	19,64	174,80

Aus dieser Zusammenstellung ist schon zu ersehen, dass sich speziell die schwächeren Drähte ungünstiger stellen, weil sich bei den Betriebskosten die Verzinsung und Amortisation fühlbar machen müssen.

Die Anlagekosten für eine Drahtzieherei, welche täglich 100 kg Kupferdraht herstellen will, gestalten sich, wenn das verlangte Gewicht gleichmässig auf Drahtstärken von 1 bis 5 mm verteilt wird, wie folgt:

Anlag koste

1) Angewandte Stromdichte 1,3 Ampère.

Grundstück von 3000 qm	6500 Mk.,
Fabriksgebäude, etwa 1500 qm Shedbau	3500 „
ein Dampfkessel, 60 qm, inklusive Mauerwerk und Schornstein	12000 „
eine Dampfmaschine von 60 Pferdestärken, inklusive Fundament u. s. w.	10000 „
ein Central-Generator für 35 Kilowatt mit Schaltbrett	5000 „
35 Maschinen nach Swan, inklusive Elektromotoren	50000 „
Schalttafeln, Messinstrumente, Leitungen und dergl.	4500 „
Montage, Packung, Frachten für die Anlage	6000 „
Inbetriebsetzung	2500 „
Summa der Anlagekosten	100000 Mk.

Betriebskosten.

Die Betriebskosten würden sich auf Grund dieses aufzuwendenden Anlagekapitales folgendermassen gestalten:

Kohlen: 1,5 kg Pferdestärke-Stunde für 300 Tage à 24 Stunden = 650 Tonnen à 15 Mk.	9750 Mk.,
72 Tonnen Rohkupfer à 950 Mk.	68400 „
Gage für den Betriebsleiter	6000 „
„ „ einen Beamten	2000 „
Lohn für einen Maschinisten	1500 „
„ „ zwei Heizer	2200 „
„ „ zehn Arbeiter	10000 „
Dynamobürsten, Schmier- und Putzmaterial	3000 „
5 Prozent Zinsen des Anlagekapitales	5000 „
10 Prozent Amortisation desselben Kapitales	10000 „
Licht, Beheizung u. s. w.	1000 „
Summa etwa	118850 Mk.

Rentabilität.

Nehme ich den Preis für Kupferdrähte mit 166 Mk. pro 100 kg an und werden mit vorstehender Anlage jährlich 300 × 240 = 72000 kg erzeugt, so stellt sich eine Berechnung der Rentabilität:

72000 kg Draht, à 166 Mk. pro Prozent	119520 Mk.,
hierzu Nutzen für etwa 0,4 Prozent Silbergehalt des Rohkupfers, à 76 Mk. pro Kilogramm ergiebt	22000 „
Nutzen für etwa 0,003 Prozent Goldgehalt des Rohkupfers, à 2800 Mk. pro Kilogramm = 2,16 kg *Au*	6000 „
Summa	147520 Mk.,
ab Betriebskosten	118850 „
ergiebt einen jährlichen Gewinn von etwa	28670 Mk.,

was einer Dividende von 28 Prozent entspricht.

wendung.

Grundbedingung für die Rentabilität dieses an und für sich schönen Verfahrens ist die Beschaffung billigen Rohkupfers, denn

es lässt sich leicht nachrechnen, dass bei Verwendung von edelmetallfreiem Elektrolytkupfer das Verfahren bereits nicht mehr rentabil sein kann; wenn der äusserste Preis für reines Elektrolytkupfer selbst bei grösseren Schlüssen nicht unter 115 Mk. sinkt, würde bereits das Verfahren unanwendbar sein.

Verfahren von R. Sanders 1892. Patentansprüche.

Zur elektrolytischen Darstellung von Drähten erhielt R. D. Sanders[1]) ein Patent nebst einer Reihe von Zusatzpatenten, deren Ansprüche folgende sind: D. R.-P. 71838 vom 16. Februar 1892; Engl. Patent Nr. 7960 vom 8. Mai 1891: Herstellung von Draht oder Band auf elektrolytischem Wege mittels einer trommelartigen, prismatischen oder anders in geeigneter Weise gestalteten Kathode, deren wirksame Mantelfläche Schraubengänge darstellt, welche durch nichtleitende Zwischenräume voneinander getrennt sind.

D. R.-P. 73824 vom 18. Mai 1893 und Engl. Patent Nr. 12382 vom 4. Juli 1892: Kathode für die Herstellung von Draht oder dergleichen auf elektrolytischem Wege, welche, wie die durch das Patent Nr. 71838 geschützte Kathode nichtleitende Zwischenräume besitzt, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtleitenden Zwischenräume, bezw. die leitenden Kathodenflächen derart gestaltet sind, dass die gewünschte Querschnittsform des herzustellenden Drahtes oder Bandes dadurch entsteht, dass das Metall sich, sowohl in lotrechter Richtung zur Kathodenfläche, als auch seitlich ansetzen kann.

D. R.-P. 78361 vom 22. März 1894; Engl. Patent Nr. 13931 vom 18. Juli 1893: Eine Ausführungsform des durch Patent Nr. 71838 geschützten Verfahrens zur Erzeugung von Draht und ähnlichen Produkten, dadurch gekennzeichnet, dass man in die Nuten des Dornes als Kathode einen Draht derart einlegt, dass er sich von dem elektrolytischen Metallniederschlag ablösen lässt.

D. R.-P. 104185 vom 26. August 1898: Herstellung von Draht auf elektrolytischem Wege unter Anwendung eines Grunddrahtes als Niederschlagsfläche, welcher Grunddraht auf eine Spindel ablösbar aufgewunden ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Draht, statt in tiefe Rinnen eingesenkt zu werden, auf der cylindrischen Oberfläche oder in so flachen Vertiefungen angeordnet ist, dass der Draht über die cylindrische Fläche der Spindel vorragt, so dass Schleifkontakte beständig auf dem Grunddraht oder dem niedergeschlagenen Metall aufliegen können.

Prinzi[p] San[ders]schen [Ver]fah[rens]

Nach diesen Patentansprüchen lässt sich erkennen, dass Sanders von dem Prinzip ausgeht, auf einer sich drehenden

1) Vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie 1, 428.

Trommel, und zwar auf einer leitenden, scheibenförmig gewundenen, metallischen, als Kathode dienenden Unterlage, elektrolytisch Metall abzulagern, welches, namentlich wenn die Kathode kantig ausgebildet wird, die Metallabscheidung in einem „gerundeten Wulst" bewirkt. Sanders spart dadurch wesentlich an Raum und ist der Apparat gegen den von Swan vorgeschlagenen bedeutend vereinfacht. Der Draht wird von der Unterlage losgelöst und durch die gewöhnlichen Ziehvorrichtungen gezogen, wobei der Schlitz des Kupferwulstes oder die Fläche, die sich infolge Anwendung von Unterlagen (zur Metallabscheidung) bilden muss, verschwindet.

Erste Ausführungsform.

Der erste von Sanders konstruierte Apparat war folgendermassen beschaffen: Eine in einem Behälter drehbar gelagerte Trommel aus einzelnen, nebeneinander gelagerten Holzscheiben, wird mit einer nichtleitenden oder leitenden Masse überzogen. Auf dem Mantel wird ein Gewindegang eingeschnitten, der, falls der Mante aus nichtleitendem Material besteht, in seinen Vertiefungen oder Erhöhungen, je nach Wunsch, einen leitenden Überzug erhält. Besteht der Mantel aus Metall, so wird das Gewinde mit Wachs oder einem ähnlichen nichtleitenden Material ausgefüllt. Ist das Wachs erhärtet, so wird die ganze Trommel derart abgedreht, dass die erhöhten Metallflächen des Gewindeganges sichtbar werden. Bei Anwendung eines leitenden Materiales kann man in folgender Weise verfahren: Die Trommel wird mit ihrem Mantel glatt abgedreht und erhält einen Metallüberzug, z. B. Stanniol. Ist der Überzug fest geworden, so wird der Schraubengang eingedreht, so zwar, dass zwischen den Schraubengängen ein Streifen des Metallüberzuges in Form einer Schraubenlinie stehen bleibt. Die Trommel ist möglichst gross zu wählen, damit sich das Abwickeln des fertigen Drahtes leichter bewirken lässt. Der Mantel wird am besten aus Asphalt oder dergl. hergestellt.

Anwendung von Glättwerkzeugen.

Während die Trommel bei der Metallabscheidung gedreht wird, können nun auch Glättwerkzeuge wirken. Die Drehrichtung wird, sobald die Glättwerkzeuge am Ende des Gewindes angekommen sind, gewechselt. Die Glättwerkzeuge werden durch Rahmen getragen, welche durch eine auf den Wandungen des Behälters angebrachte Führungsschiene geführt werden. Die Fortschiebung der Glättwerkzeuge selbst geschieht durch die Schraubenwindung der Trommel.

Zweite Ausführungsform.

Bei der ersten Konstruktion des Apparates zeigte sich, dass das sich abscheidende Metall die Tendenz hatte, auf den nichtleitenden Teilen weiter zu wachsen, und wurde durch das D. R.-P. 73824 die Anwendung von kantigen Kathoden geschützt. Man

erhielt auf diesen Kathoden Niederschläge von fast kreisrundem Querschnitt.

Fig. 20 zeigt einen Kathodenträger mit nutenartiger Ausführung. Zwischen den Streifen *a* und *b* sind Schichten *c* aus nichtleitendem Material angeordnet, in deren Mitte Metallplatten *c* liegen, auf denen sich der Niederschlag ansetzen soll. Fig. 21 zeigt einen Kathodenträger, auf dem das Metall schraubenförmig in grösseren Längen abgelagert werden kann. Gewünschtenfalls kann dieser Kathodenträger auch cylindrische Gestalt annehmen. In

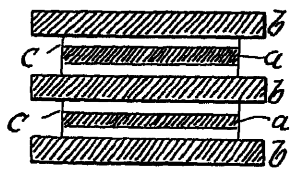


Fig. 20.

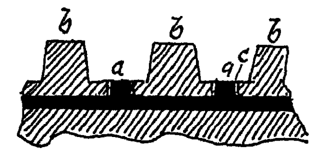


Fig. 21.

allen Fällen ist die sichtbare Fläche der Metallstreifen, auf die sich Metall niederschlagen soll, nicht so breit wie der Boden der Nuten oder wie die Ablagerungsfläche, wobei die neben den Metallflächen angeordneten freien Flächen (auf dem Streifen *c*) dem ansetzenden Metall gestatten, sich auch seitlich auszudehnen, während es an Stärke zunimmt, bis die gewünschte Querschnittsform oder das gewünschte Muster erreicht worden ist. In entsprechender ähnlicher Weise kann offenbar eine grosse Mannigfaltigkeit

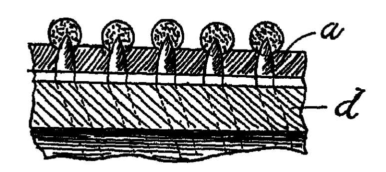


Fig. 22.

in der Querschnittsform erzielt werden, so z. B. ist in Fig. 22 eine Einrichtung veranschaulicht, wobei auf dem Umfange eines cylindrischen Metallmantels *d* eine schraubenförmige Nut eingedreht ist. Diese Nut wird mit nichtleitendem Material ausgefüllt und dann der ganze Cylinder abgedreht. Hierbei entsteht auf der äusseren Fläche eine dünne sichtbare Metall-Linie *a*. Die Ablagerungsflächen bilden dünne Schneidkanten *a*, die durch Abdrehen auf dem Metallmantel *d* gebildet sind. Der hierauf erfolgende Metallniederschlag bekommt dann fast kreisförmigen Querschnitt. Beim Abnehmen des Drahtes muss sich selbstredend die Ablagerungsstelle als Längsnut kennzeichnen, die aber später durch Zusammendrücken oder schon durch blosses Ausziehen des Drahtes geschlossen wird. Für die Herstellung längerer Drähte wird die Kathodenfläche praktisch in der in Fig. 23

abgebildeten Weise ausgeführt. Es wird hierbei ein Metallband spiralförmig aufgewickelt und der Zwischenraum mit geeignetem nichtleitenden Material ausgefüllt. Die flachen Seiten werden abgedreht oder bis zu den Kanten des Metallbandes beschnitten, so dass zu beiden Seiten eine dünne, schneckenförmig gewundene Metallfläche a sichtbar wird.

Soll das Metall während des Niederschlagens gerieben werden, so bedient man sich einer Vorrichtung, wie sie in Fig. 24 abgebildet ist.

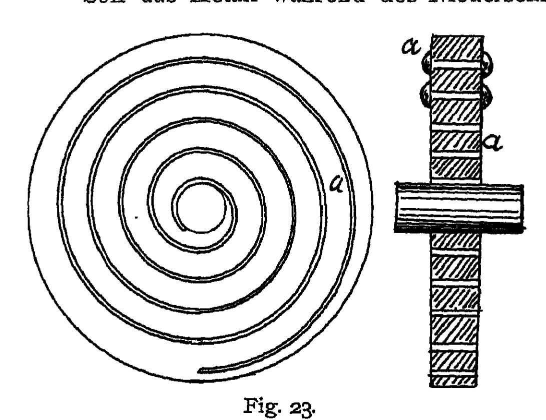


Fig. 23.

Es wird der Kathodenträger j in einem Behälter k drehbar gelagert, und liegt eine Rolle oder ein Reibkissen l beweglich auf der Oberfläche der Kathode. Die Rolle muss genügendes Gewicht besitzen, um infolge ihrer Bewegung das abzulagernde Metall während des Abscheidens zu glätten.

blösen der Drähte. Zur Trennung des ursprünglichen Mutterdrahtes vom Niederschlag wird in die Nut eines Dornes oder Kernes aus nichtleitendem Material ein feiner Draht gelegt, welcher die Abscheidungsfläche darstellt.

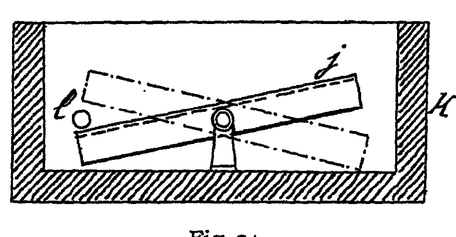


Fig. 24.

Während der Elektrolyse wird sich die Nut mit dem Abscheidungsmetall ausfüllen, und kann man nach Beendigung des Prozesses den Metallniederschlag mit oder ohne den Mutterdraht entfernen. Es ist angezeigt, in der Nutsohle eine Furche durchzubilden, in die man den Draht einlegt, so dass der Mutterdraht von dem Metallniederschlag nicht umschlossen werden kann. Der Dorn a (Fig. 25 u. 26) besteht aus geeignetem Material, wie z. B. Porzellan oder Glas.

An dem Dorn ist die Schraubennut b gebildet, in welche der feine Draht c eingelegt ist. Die Stifte oder Drähte e bilden die leitende Verbindung zwischen dem feinen Draht c und dem Leiter d.

Diese Stifte laufen von der Unterseite des Drahtes *c* durch Durchlochungen des Leiters *d*, während die freien Enden der Stifte auf der äusseren Oberfläche der Drähte *c* ruhen und ihre anderen Enden mit dem Leiter *d* verbunden sind, der in geeigneten, am Behälter *g* angebrachten Ständern *f* gelagert ist. Ist das niedergeschlagene Metall solcher Natur, dass es an dem anfänglich eingebrachten Draht nicht festhaftet, wie das z. B. bei Blei der Fall ist, so kann es ohne Lageänderung des ursprünglich eingelegten Drahtes entfernt werden.

In jenen Fällen, wo der Leiter ausserhalb des Dornes oder Kernes angeordnet ist, wird der Dorn auf einer rotierenden Welle

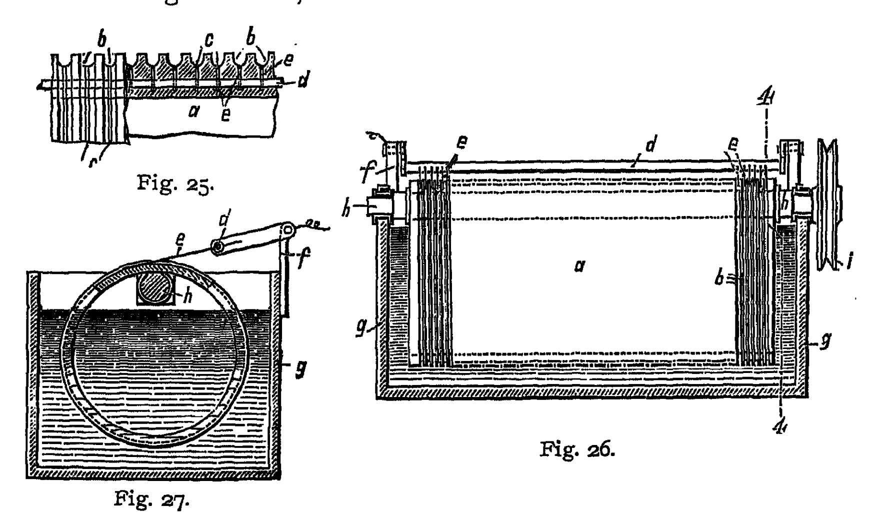


Fig. 25.

Fig. 26.

Fig. 27.

aufgehängt, und zwar, um das Niederschlagen von Metall auf den Stiften *e* zu verhüten, so, dass ein Teil seines Umfanges über den Spiegel der Flüssigkeit im Niederschlagsgefäss *g* steht. Diese Art der Aufhängung des Dornes kann auch dann angewendet werden, wenn der Leiter vom Dornmaterial umschlossen ist. Die rotierende Welle *h* wird auf irgend eine geeignete Weise durch die Schnurscheibe *i* angetrieben, siehe Fig. 27, und vorzugsweise über dem Flüssigkeitsniveau im Troge *g* angeordnet. Infolge dieser Anordnung wird, wenn die Welle *h* rotiert, der Dorn oder Kern *a* durch Reibung in der Flüssigkeit in langsame Drehung versetzt. Dabei wird, wie früher beschrieben, auf dem Draht *c* Metall niedergeschlagen, und die Stifte *e* halten den Stromkreis geschlossen.

Betrieb.

Im Betrieb werden mehrere Trommeln von einer gemeinsamen Welle aus betrieben, und wählt man die Umfangsgeschwindigkeit

am besten etwa 1 m per Minute. Der Kraftbedarf pro Trommel schwankt, je nach Anzahl der Glättwerkzeuge, der Trommelgrösse und der Umfangsgeschwindigkeit zwischen 0,2 und 0,5 Pferdestärken. Hierbei ist selbstredend die für die Elektrolyse erforderliche Kraft nicht eingerechnet. Die Badspannung im Apparat schwankt zwischen 0,25 und 0,7 Volt. Zur Erreichung einer möglichst grossen Zugfestigkeit und eines günstigsten Leitvermögens des herzustellenden Drahtes empfiehlt es sich, entweder ganz reines Elektrolytkupfer oder solches Rohkupfer zu verwenden, welches mindestens 98 Prozent Kupfer enthält. Als Glättwerkzeuge werden am besten Achate von entsprechendem Profil verwendet, welche dem Draht diejenige Form erteilen, in der er in den Handel kommen soll. So werden für runde Drähte Achatglätter verwendet, welche nach unten halbkreisförmig ausgeschliffen sind.

Anlagekosten.

Zum Vergleich mit den Verfahren von Swan berechnet sich das Anlagekapital, ebenfalls auf eine Produktion von 100 kg Kupferdraht pro Tag bezogen, nach den Verfahren von Sanders, wenn ich annehme, dass nur Draht von 5 mm erzeugt werden soll, der dann auf beliebige Durchmesser ausgezogen wird, wie folgt:

Anlagekosten.

Grundstück von etwa 1000 qm	1000	Mk.,
Gebäude für die elektrolytische Anlage und Zieherei nebst Bureau und Wohnung für den Fabriksleiter	10000	„
ein Dampfkessel von 30 qm, inklusive Mauerwerk und Fundament	5500	„
eine Dampfmaschine 30 Pferdestärken	7000	„
30 Stück Sanders sche Trommelapparate à 1 m Länge und 70 cm Durchmesser nebst Glättern	25500	„
Elektrolyt für die Anlage etwa 30000 Liter	3500	„
eine Dynamomaschine 10 Kilowatt	2500	„
Schalttafeln mit Apparaten und Leitungen	4000	„
diverse Ziehvorrichtungen und Haspel	5000	„
Transmissionen und Riemen	4500	„
Spülgefässe	800	„
Montage, Packung und Fracht für die Anlage	2000	„
Inbetriebsetzung . . . etwa	3700	„
Summa der Anlagekosten	75000	Mk.

Betriebskosten.

Als Betriebskosten können folgende Zahlen angenommen werden:

Betriebskosten.

Kohlen: 1,5 kg pro Pferdestärkestunde für 300 Tage à 24 Stunden = etwa 330 Tonnen à 15 Mk. pro Tonne	5000 Mk.,
72000 kg 98 prozentiges Rohkupfer à 950 Mk. pro Tonne	68400 „
Gage für den Fabriksleiter	6000 „
„ „ einen Beamten	2000 „
Lohn für einen Maschinist	1500 „
„ „ zwei Heizer	2200 „
„ „ 15 Arbeiter	15000 „
Dynamobürsten, Schmieröl u. s. w.	3000 „
5 Prozent Zinsen des Anlagekapitales	3750 „
10 Prozent Amortisation desselben Kapitales	7500 „
Beleuchtung, Beheizung u. s. w.	1000 „
Summe etwa	115350 Mk.

Rentabilität.

Rentabili

Bei demselben Drahtpreis von 166 Mk. pro 100 kg können pro 300 Tage à 24 Stunden erzeugt werden:

72000 kg Draht im Werte von	119520 Mk.,
hierzu Nutzen für etwa 0,4 Prozent Silbergehalt des Rohkupfers à 76 Mk. pro Kilogramm ergiebt	22000 „
Nutzen für etwa 0,003 Prozent Goldgehalt des Rohkupfers à 2800 Mk. pro Kilogramm *Au*	6000 „
Summa	147520 Mk.,
ab Betriebskosten	115350 „
ergiebt einen jährlichen Reingewinn von etwa	32170 Mk.,

entsprechend einer Dividende von fast 43 Prozent.

Es zeigt sich sodann, dass das Sanderssche Verfahren mehr Zukunft besitzt, wenn man, von den gleichen Verhältnissen ausgehend, die Berechnungen durchführt. Ich muss bemerken, dass ich den Preis der Sandersschen Apparate nur durch schätzungsweise Kalkulation gefunden habe, und kann hierin ein Fehler in der Berechnung enthalten sein.

Verfahr von For und Fletc 1896.

Ein dem Sandersschen Verfahren ähnliches Prinzip zur Herstellung von Metallband und Stäben wurde Forsyth und Fletcher im Jahre 1896 patentiert[1]). Der Apparat, den sie verwenden, ist

1) Amerik. Patent Nr. 570125 vom 27. Oktober 1896; vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 346.

Apparat. folgendermassen gebaut: Ein an beiden Enden geschlossener schmiedeeiserner Cylinder F ist an den Enden mit einer Isolierschicht B, auf dem Mantel mit einer leicht zu bearbeitenden Metallschicht G (Fig. 28 bis 30) überzogen. In letztere schneidet man ein Gewinde von trapezförmigem Querschnitt so ein, dass die Basis des Trapezes unten liegt, und zieht nun in dieses Gewinde Streifen K aus einem

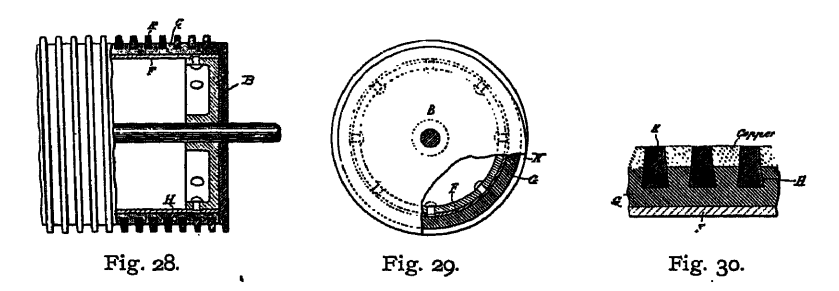


Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30.

isolierenden Materiale, z. B. Gummi, ein. Hängt man diese Trommel als Kathode in ein elektrolytisches Metallgefäss ein und erteilt der Trommel eine drehende Bewegung, so lagert sich zwischen den Gummispiralen das Metall ab, das dann entweder, wenn man die

Fig. 32.

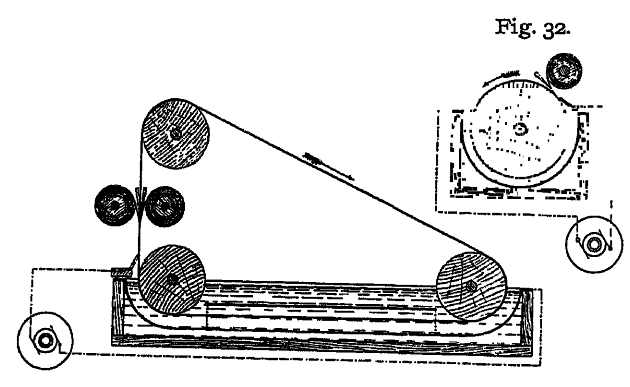


Fig. 31.

Elektrolyse frühzeitig unterbricht, als Metallband abzuwickeln ist, oder bei entsprechend lang fortgesetzter Elektrolyse Draht von einem Querschnitt liefert, der durch die Form der Gummispiralen vorgeschrieben ist.

Verfahren Cowper-Coles. 1895. Zur Ergänzung der bestehenden Verfahren erwähne ich noch das von Cowper-Coles[1]), womit ausser Metallblech und Metallband, auch Draht in beliebiger Länge herzustellen ist.

1) Engl. Patent Nr. 2998, 1895; Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 648.

Apparat.

Cowper-Coles verfährt in der Weise, dass das Metall auf einem endlosen Kupferbande niedergeschlagen wird, indem man dieses so langsam durch das Elektrolysiergefäss zieht, dass der Niederschlag beim Verlassen des Bades die gewünschte Dicke besitzt; er wird dann ausserhalb des Bades von seiner Unterlage abgestochen und auf einen Haspel aufgerollt (Fig. 31 u. 32).

XI. Herstellung voluminöser Körper.

Die grösste Anwendung des elektrolytischen Metallniederschlagsprozesses wurde in der Herstellung von Rohren aller Art gemacht. Bevor ich mich diesem zuwende, will ich diejenigen Verfahren beschreiben, welche sich mit der Herstellung grösserer Körper befassen, wie Gefässe, Parabolspiegel u. ä.

Verfahren von J. Klein 1892.

Eine vollständig neue Methode, Rotationskörper der verschiedensten Formen rationell herzustellen, wurde J. Klein [1] patentiert. Klein verdichtet ebenfalls das Metall, während es sich abscheidet, und zwar in der Art, dass sich die drehende Kathode auf einer der ihr entsprechend geformten, geraden oder gekrümmten Unterlage walzt.

Patentansprüche.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Verdichten und Formen elektrolytischer Niederschläge, dadurch gekennzeichnet, dass walzenartige Kathoden von beliebiger Anzahl und beliebigem Längsprofil auf entsprechend profilierten, geraden oder gekrümmten Unterlagen in dem elektrolytischen Bade bis zur Beendigung des Niederschlagsprozesses gewalzt werden. 2. Zur Ausübung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens eine Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Rahmen, in denen (je nach Anzahl der gleichzeitig herzustellenden Körper) je ein, zwei oder mehr Kerne drehbar eingesetzt sind, auf einer wagerechten, geneigten, senkrechten oder gekrümmten Unterlage so lange hin- und hergerollt werden, bis sich auf den Kernen ein Niederschlag von der erforderlichen Stärke gebildet hat. 3. Eine Vorrichtung der durch den Anspruch 2 gekennzeichneten Art, bei der die Kerne hohl und an einem oder

---

1) D. R.-P. 79764 vom 31. März 1892; Engl. Patent Nr. 563 vom 9. Januar 1895; vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie 1, 161; Dr. G. Langbein.

beiden Enden offen sind und der an der Aussenwand der Kerne sich ablagernde Niederschlag durch Platten, der an der Innenwand der Kerne abgelagerte Niederschlag durch einen oder mehrere Rahmen verbundene Walzen verdichtet wird. 4. Eine Vorrichtung der durch den Anspruch 2 gekennzeichneten Art, dahin abgeändert, dass der, bezw. die Rahmen als Drehgestell ausgebildet sind, in dessen Umfang die Kerne drehbar und radial verschiebbar lagern, während die Unterlage die Gestalt eines festgelagerten Hohlcylinders besitzt, auf dessen innerem oder äusserem Umfang die Kerne bei

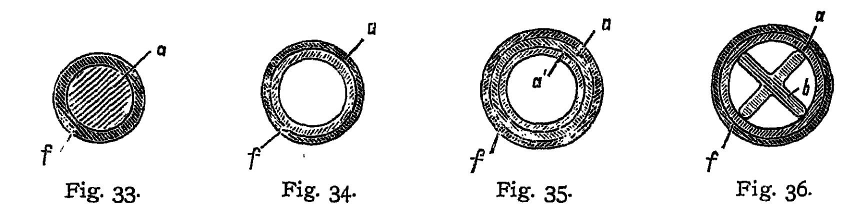


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35. Fig. 36.

der Bewegung des Drehgestelles sich abwälzen. 5. Eine Vorrichtung der durch den Anspruch 2 gekennzeichneten Art, dahin abgeändert, dass der Rahmen als Drehscheibe ausgebildet ist, welche bei ihrer Bewegung die zur Drehachse radial angeordneten Kerne auf einer wagerechten Platte abwälzt.

Was die Vorrichtungen anbelangt, die bei dem Kleinschen Verfahren in Anwendung kommen, so kann man an Hand derselben

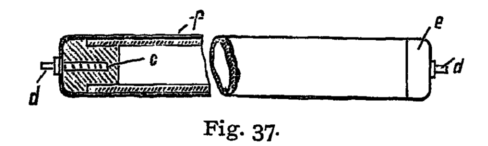


Fig. 37.

beurteilen, wie das Verfahren durchgearbeitet ist, denn es werden die verschiedensten Konstruktionen der Kerne, sowie ganze Apparate eingehend beschrieben.

Herstellung der Kerne.

Die Kerne, auf denen der Metallniederschlag erfolgt, bestehen entweder aus Metall oder Holz und können hohl oder voll ausgebildet sein (siehe die Fig. 33 bis 36).

Fig. 33 zeigt einen vollen Kern, Fig. 34 einen hohlen, Fig. 35 einen solchen, welcher durch ein eingeschlossenes Rohr versteift ist, während in Fig. 36 ein Kern zur Abbildung gelangt, welcher innen durch ein oder mehrere Kreuzstücke versteift ist.

Die Adjustierung solcher hohler Kerne macht die Fig. 37 anschaulich. Der Kern wird durch einen Spund *e* geschlossen, der

die Drehzapfen *d* und Zuleitungskontakte *e* besitzt, welch letztere als Kappen ausgebildet sind. Um den Auftrieb zu vermeiden, werden hohle Kerne zumeist mit Sand oder Bleischrot ausgefüllt. Die Kerngerippe werden dann entweder vorerst mit einem plastischen Stoff, wie Gips, Kitt, Thon und dergl., umhüllt oder aber unmittelbar mit einem leicht schmelzbaren und polierbaren Stoff, wie Blei, Wachs, Paraffin u. ä., überzogen. Es folgt dann die Manipulation des Formens durch Rollen auf der negativ vorbereiteten Unterlage, wodurch der plastische Stoff die Rotationsform des Unterlagsprofiles annimmt. Anstatt die Kerne mit ihrem plastischen Überzuge zu rollen, kann man sie auch abdrehen, und falls der Überzug aus einem Nichtleiter bestand, wird der fertige Kern auf seiner Oberfläche leitend gemacht. Zur besonders genauen Herstellung von Drehhohlkörpern eignet sich die in Fig. 38 dargestellte Vorrichtung. Diese besteht aus zwei zu einander genau parallel angebrachten

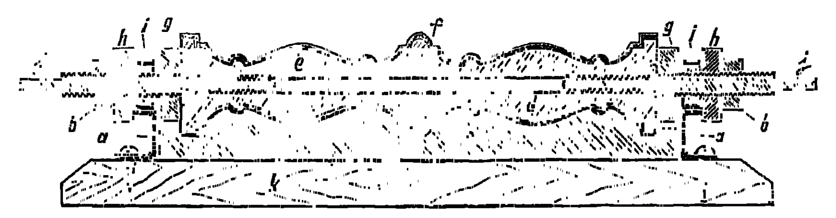


Fig. 38.

Laufschienen *a*, welche auf einem Postament *k* angeschraubt sind. Zwischen den Laufschienen liegt eine Walkform *c*, welche man sich als aufgeschnittene Mantelfläche des Rotationskörpers zu denken hat. Der Drehhohlkörper wird durch ein Rohr *d* getragen, das die Seele des Kernes bildet. Zur Befestigung der Drehspindel sind die Enden des Rohres mit Schraubengewinden versehen. Auf beiden Seiten der Spindel sind Gleitrollen *g* angebracht, ausserdem je eine Muffe *h*, so dass die Gleitschienen *a* zwischen Muffen und Gleitrollen liegen. Diese für die Präparierung des Kernes günstigste Lage zwischen den Gleitschienen wird durch Schraubenmuttern *b* fixiert.

Es wird nun das Rohr mit Thon umhüllt und auf der vorher mit Öl bestrichenen Unterlage *c* so lange hin- und hergerollt, bis die gewünschte Form, der Unterlage gemäss, erreicht ist. Es können dann die Gleitmuffen *h* auf den Schienen *a* frei rollen. Der Kern wird jetzt gebrannt und hierauf in ein Gemenge von verschiedenen Harzen oder Wachssorten getaucht, wobei immer wieder gewalzt wird, und bilden

hierbei die zwei nunmehr auf die Gleitmuffen aufgezogenen Ringe *ii* das Mass für die Dicke der aufzutragenden Schicht. Beim Überziehen der gebrannten, mit Wachs zu überziehenden Form wird die Unterlage mit Wasser benetzt, um ein Adhärieren des Wachses zu verhüten. Der so überzogene Kern wird dann noch leitend gemacht, was entweder mit Graphit geschieht oder durch eine leicht schmelzbare Legierung, wenn vorher die Form nicht erst mit Wachs überzogen wurde.

Der Walkprozess.

Zum Walken können verschiedene Vorrichtungen verwendet werden, und zeigen beistehende Fig. 39 bis 49 mehrere Typen. Es ist dieses Walken streng zu unterscheiden vom Walken der Thonmasse in der Walkform, denn die nun zu beschreibenden Walk-

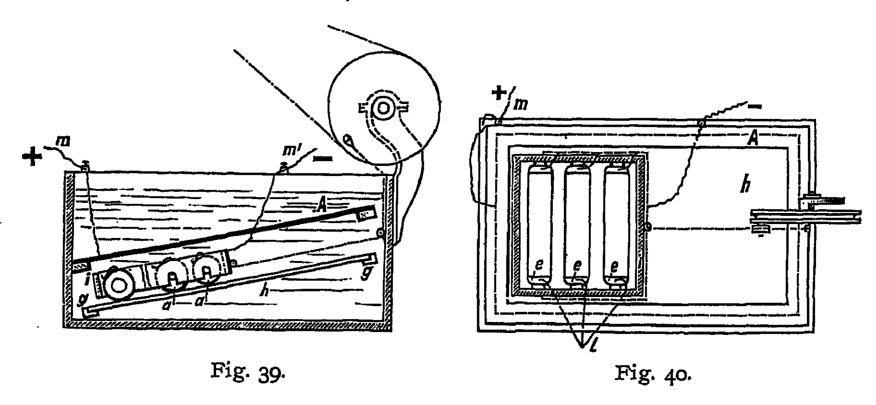


Fig. 39. Fig. 40.

vorrichtungen dienen dazu, den Niederschlag während des elektrolytischen Prozesses zu verdichten und zu glätten. Ganz einfache Apparate zeigen die Fig. 39 u. 40.

Apparate. Einfache Ausführungsform.

In dem Elektrolysiertrog *A* ist auf Unterlagen *g* die Walkplatte *h* angebracht, welche aus hartem Material, wie Glas oder Porzellan, besteht und vom Bade nicht angegriffen werden kann. Sind mehrere gleichartige Kerne zu bearbeiten, so können sie, da sie dasselbe Profil erhalten, zusammen auf derselben Walkplatte bewegt werden, wenn sie durch einen gemeinsamen Rahmen *i* miteinander verbunden sind. Die Kerne sind in dem Rahmen derart gelagert, dass man den Rahmen leicht abnehmen kann, so dass jederzeit einer der Kerne entnommen werden kann. Die Zuleitung des Stromes zu den Kernen geschieht durch den Draht m_1 mittels der am Rahmen befestigten Bürsten *L* und der bereits früher besprochenen Kontaktstücke an den Kernenden. Die Anode ist oberhalb der sich walkenden Kerne parallel zu deren Lauffläche angeordnet.

Sobald der Strom geschlossen ist, beginnt an den Kernen die Metallabscheidung, wobei mittels einer Exzenterscheibe der Rahmen auf der Walkplatte hin- und hergezogen wird. Die Profilierung der Walkplatten ist durch die Fig. 41 u. 42 veranschaulicht.

Fig. 43 zeigt eine Ausführungsform, welche als ein Mehrfaches der in Fig. 39 u. 40 dargestellten betrachtet werden kann.

Der Längs- bezw. Querschnitt eines Walkbassins ist in Fig. 44 und 45 abgebildet. Man sieht, dass mehrere Kerne gleichzeitig arbeiten können, und zwar in senkrechter Richtung, wobei die Führung des Rahmens durch Gleitrollen r^1 (Fig. 44) erfolgt und die Kerne elastisch an die Walkplatten durch Rollen r^2 angedrückt werden. Der Rahmen kann auch durch einstellbare Keile oder in ähnlicher Weise angepresst werden. Die Anodenplatten werden den Profilen der Kerne entsprechend gebogen und können erforderlichenfalls auch am Rahmen befestigt werden und an der Bewegung teilnehmen.

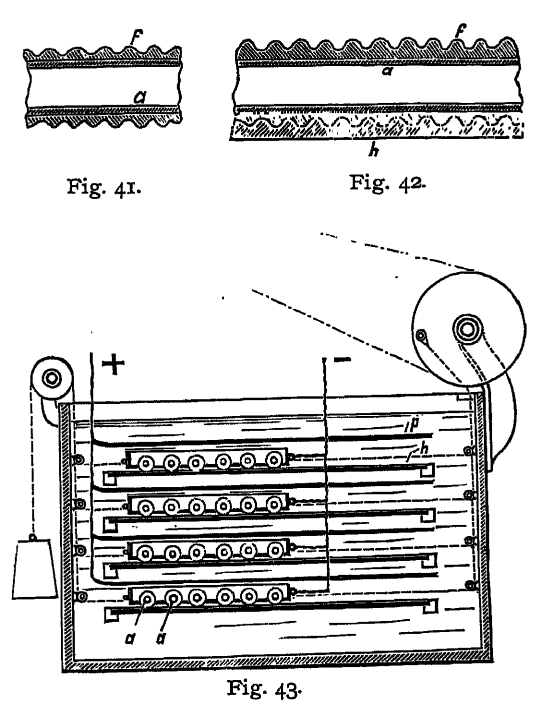


Fig. 41. Fig. 42.

Fig. 43.

Eine andere Ausführungsform der Apparate beruht auf der muldenförmigen Anordnung der Walkplatten. Am besten aber ist eine hohlcylinderförmige Ausgestaltung der Platte, weil dann sowohl Walkplatte, als auch Anode durch Dreharbeit in die gewünschte Profilierung gebracht werden können. Eine solche Ausführungsform zeigt die Fig. 46. *b* ist der Walkcylinder, der durch die Einfassung *c* an den Stirnwänden *a* befestigt ist. *d* ist das Drehgestell, das die cylindrische Anode *f* und zwei Scheiben *e* trägt, in denen in nach aussen offenen Schlitzen die Zapfen der Kerne liegen. Wird das Drehgestell *d* abwechselnd in dem einen oder dem anderen Sinne bewegt, wobei die Kerne an den Walkcylinder entweder bloss

Kreisförmige Anordnu der Apparatı

infolge der Centrifugalkraft oder durch sonst eine Methode angedrückt werden, so erfolgt die Glättung des Niederschlages in derselben

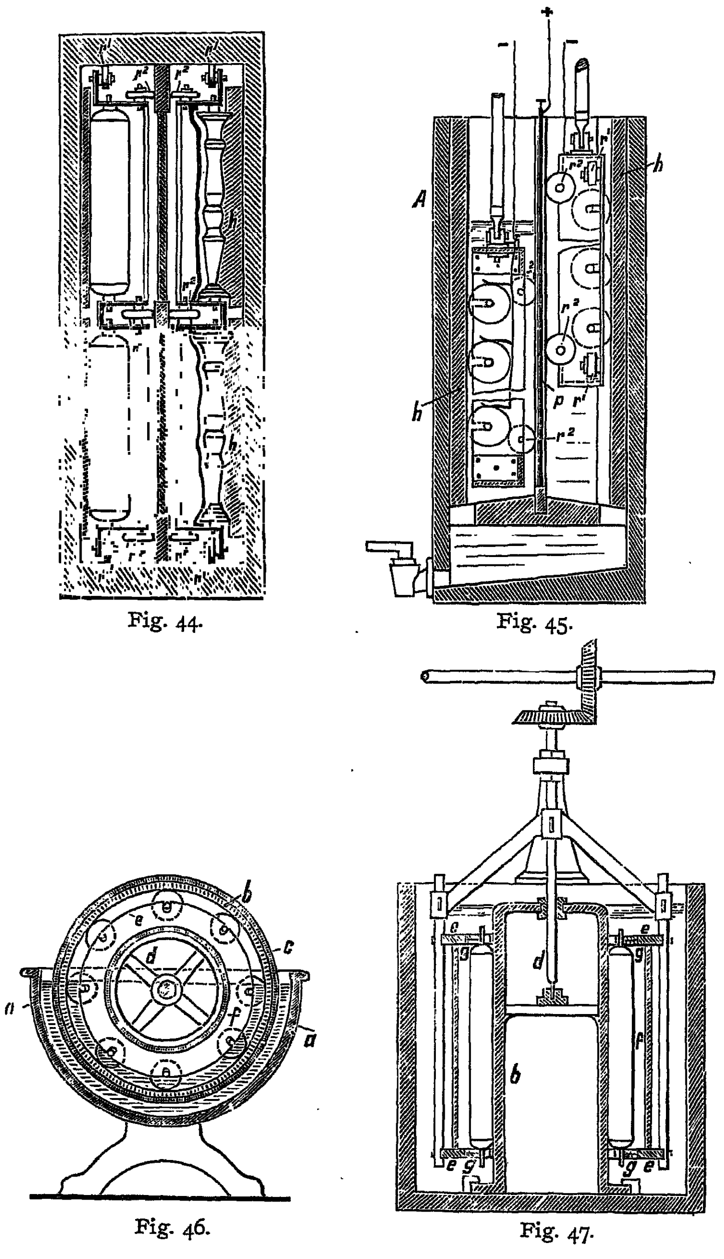


Fig. 44. Fig. 45.

Fig. 46. Fig. 47.

Weise, wie bei Anwendung planer Walkplatten. Ähnlich ist der Apparat Fig. 47 konstruiert, nur mit dem Unterschiede, dass der

Walkcylinder senkrecht gestellt ist und innerhalb der gleitenden Kerne angebracht ist.

Eine radiale Anordnung der gleitenden Kerne auf einer centrisch ausgebildeten Walkscheibe zeigt Fig. 48. In Fig. 49 ist das Walken des Niederschlages auf der Innen- und Aussenfläche zweier Hohlkerne dargestellt, wobei innerlich Walzen *w* und äusserlich Walkplatten *p* verwendet sind. Man muss dann zwei Anoden verwenden, und zwar eine innere und eine äussere, welche mit *a* und *b* bezeichnet sind.

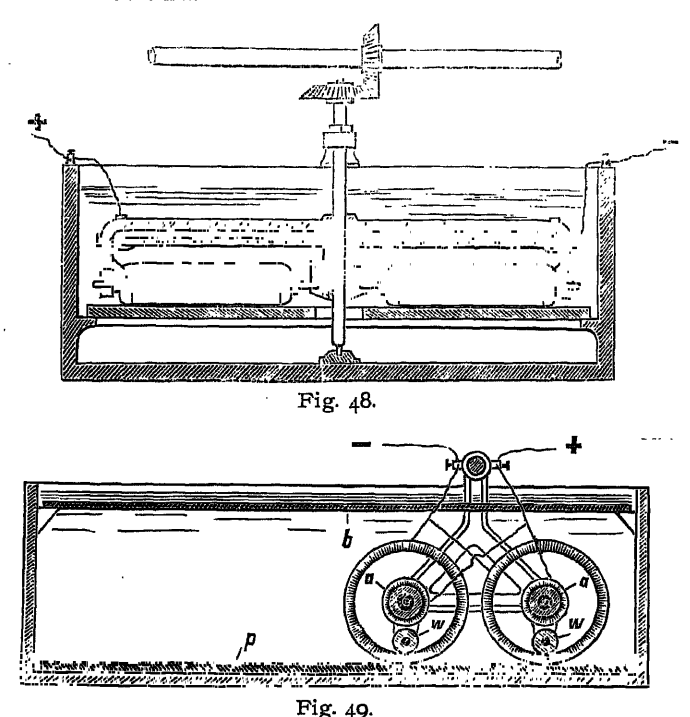


Fig. 48.

Fig. 49.

Vorteil
Anwen

Die Vorteile des Kleinschen Prozesses sind ohne weiteres einleuchtend. Es ist das Minimum an Raum erforderlich, man spart an Elektrolyt und ist ausserdem im stande, jede beliebige Rotationsform herzustellen, was nicht der Fall ist, wenn man die Cylinderkerne einfach rotieren lässt, ohne die Glätt- oder Walkplatten zu verwenden.

Das Verfahren dürfte für manche Zwecke sehr geeignet sein, und sollen Versuche, gewellte Dampfkessel-Siederohre damit herzustellen, unternommen werden. Bei dem Umstande, dass die verschiedensten Profile auf diese Weise erhalten werden können, mag

sogar das Kleinsche Verfahren gegen die vielen Methoden zur Herstellung von Rohren als vorteilhafter erkennen lassen.

Verfahren A. Nussbaum. 1806.

Ein Verfahren von A. Nussbaum[1]) zur Herstellung von Kupfergeschirr und dergl. besteht darin, dass eine Druckflüssigkeit zwischen Niederschlag und Modell eingepresst wird.

In einfachster Weise geschieht dies dadurch, dass die Druckflüssigkeit einen ventilartig beweglich angeordneten Teil der Oberfläche samt dem darüber befindlichen Niederschlag emporhebt und dadurch zwischen Niederschlag und Modell gelangt, oder der elektrolytische Niederschlag wird an einer offenen Stelle des Modelles mittels eines Bolzens stutzenartig verlängert, um nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können.

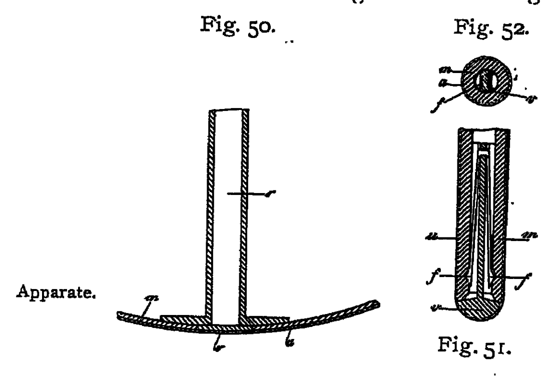


Fig. 50. Fig. 52. Fig. 51.

Apparate.

Die zur praktischen Ausführung des Verfahrens erforderlichen Apparate sind in nachstehenden Figuren abgebildet.

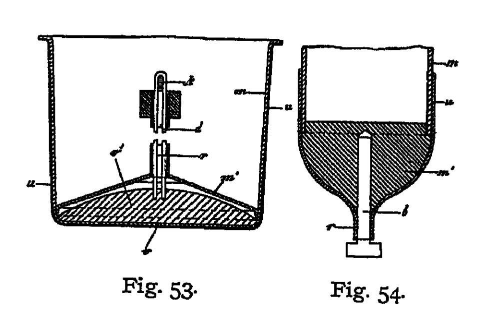


Fig. 53. Fig. 54.

Das mit Ventil *v* (Fig. 50 bis 54) versehene und gegen das Anhaften des Niederschlages präparierte Modell *m* wird in bekannter Weise elektrolytisch mit dem Überzuge *u* versehen. Alsdann pumpt man durch das hohl ausgebildete Modell oder durch ein besonderes Druckrohr *r* die Druckflüssigkeit ein, welche das Ventil *v* von der Modelloberfläche abhebt. Das Einpumpen der Druckflüssigkeit muss anfangs langsam geschehen, um dieser Zeit zu lassen, zwischen Niederschlag und Modelloberfläche einzudringen und dadurch die Druckfläche zu vergrössern; andernfalls platzt der Niederschlag beim Ventil. Ein leichtes Krachen kündigt die vollendete Ablösung des Niederschlages an; bei grösseren Gegenständen hört man mehrere

1) D. R.-P. 91146 vom 28. Mai 1896, vergl. auch Engelhardt: III. Internationaler Congr. f. angew. Chemie; Chem.-Zeitg. 22, 649 (1898).

Krache, welche die Ablösung der einzelnen Teile kennzeichnen. Nach einigen weiteren Pumpenstössen erfolgt dann das Abschieben des Niederschlages vom Modell.

Die Ventile v müssen gut schliessen, um das Eindringen der Druckflüssigkeit in das Modell zu verhindern, und die durch die Ventilöffnungen unterbrochene Modelloberfläche vollständig ergänzen, auch in Bezug auf die Form und die ornamentale Gestaltung des Modelles. Dieselben sind zweckmässig schwach konisch auszuführen.

Die Ve

Kleinere Ventile halten sich durch Einfetten geschlossen; grössere müssen durch Schleiffedern f oder durch an einer Verstärkung v^1 des Ventiles befestigte Drahtbügel d nebst Vorsteckkeil k festgehalten werden. Die Schleiffeder f gleitet unter der Einwirkung der Druckflüssigkeit leicht aus ihrer Nut heraus und giebt dadurch das Ventil v frei. Der Bügel d muss vor dem Einpumpen der Druckflüssigkeit durch Lösen des Keiles k frei gemacht werden, um das Herauspressen des Ventils v zu ermöglichen.

Bei Gefässmodellen mit gewölbtem Boden genügen kleine Ventile, obwohl allzu kleine einen zu hohen Pumpendruck erfordern würden. Bei Gefässen mit flachem Boden müssen jedoch die Ventile nahezu die Grösse des Bodens erreichen und demnach auch die dem Druck entsprechende Stärke besitzen; andernfalls würde der flache Boden sich ausbauchen, eventuell sogar bersten, bevor sich der Niederschlag von den Metallwänden ablösen kann. Bei der Herstellung offener Rohre empfiehlt es sich daher, dieselben mit einem halbkugelförmigen Hilfsboden, bezw. Ventil zu versehen, weil eine gewölbte Niederschlagsfläche besser dem zum Abschieben der Rohre erforderlichen hohen Druck zu widerstehen vermag.

Die Ventile lösen sich leicht wieder vom Niederschlag ab, nötigenfalls giebt man einige Schläge mit dem Holzhammer. Soll ein offenes Rohrende hergestellt werden, so wird der Niederschlag an diesem Ende abgeschnitten und das darin liegende Ventil herausgeschlagen. Bei der Erzeugung kleinerer Röhren kann die das Modell bildende Röhre zugleich als Druckrohr dienen, muss aber in diesem Falle eine viel grössere Wandstärke besitzen als der Niederschlag. Bei grösseren Gegenständen ist ein besonderes Druckrohr anzuwenden. Die als Modell dienende Röhre kann alsdann verhältnismässig schwächer gehalten werden, weil kein innerer Druck vorhanden ist. Dadurch wird zugleich die Trennung und Ablösung des Niederschlages erleichtert, weil das Modell sich etwas zusammendrückt und die Druckflüssigkeit daher leicht unter den sich ausdehnenden Niederschlag gelangen kann.

Die Druckrohre.

Die Druckrohre werden an ihrem Ende mittels Flansche oder mittels eines flachen Gefässbodens bleibend am Modell befestigt und am anderen Ende zum Anschliessen an die Druckpumpe eingerichtet. Dieselben stehen zweckmässig in der Achse der Gefässmodelle und münden am Boden derselben. Bei längeren Gegenständen, bei welchen der Niederschlag nicht axial vom Modell abhebbar ist, werden mehrere Druckrohre und Ventile in entsprechenden Abständen angebracht. Durch Einpressen der Druckflüssigkeiten in die einzelnen Rohre wird der Niederschlag sodann successive abgehoben.

Das Abheben der Niederschläge.

Die Ablösung des Niederschlages ist schliesslich bei offenen Gefässen, auch ohne Anwendung eines Ventiles, möglich (Fig. 54). Die Metallröhre ist an ihrem offenen Ende mittels eines Hilfsstückes geschlossen, in welchem ein Bolzen steckt. Nachdem sich ein genügend dicker Niederschlag auf Modellröhre, Hilfsstück und Bolzen gebildet, wird der letztere, dessen Kopf zweckmässig durch Überzug gegen den elektrolytischen Niederschlag geschützt ist, herausgezogen und der durch den Niederschlag gebildete Rohrstutzen nunmehr (z. B. durch Einschneiden von Gewinde) an die Druckpumpe angeschlossen. Die Abschiebung des Niederschlages erfolgt wie bei der Ventileinrichtung.

Patentansprüche.

Patentansprüche: 1. Verfahren zum Ablösen elektrolytischer Niederschläge durch Einpressen von Druckflüssigkeiten zwischen Niederschlag und Metalloberfläche. 2. Eine Ausführungsform des unter 1 beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckflüssigkeit einen ventilartig, beweglich angeordneten Teil der Oberfläche samt dem daran befindlichen Niederschlag emporhebt und dadurch zwischen Niederschlag und Modell gelangt, wobei zur Zuführung der Druckflüssigkeit entweder das hohl ausgebildete Modell selbst (*m*, Fig. 50) oder ein besonderes, gegen den Modellkörper abgedichtetes Druckrohr (*r*, Fig. 50 u. 53) dienen kann. 3. Eine zweite Ausführungsform des unter 1 beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass der elektrolytische Niederschlag an einer offenen Stelle des Modelles mittels eines Bolzens (*b*, Fig. 54) stutzenartig verlängert wird, zum Zweck, nach Herausnahme des Bolzens das Druckrohr in den gebildeten Stutzen einführen zu können.

Wie die nachfolgende Rentabilitätsberechnung[1]) zeigt, verspricht das Nussbaumsche Verfahren, bald die alte Kupferschmiedearbeit zu verdrängen. Die Betriebs-, resp. Anlagekosten stellen sich folgendermassen.

---

[1]) Nachstehende Daten verdanke ich der Mitteilung des Herrn Oberingenieurs V. Engelhardt.

Anlagekosten

Anlagekosten

für eine Fabrik, welche täglich 900 kg, jährlich 300000 kg Kupfergeschirre mit einem Kraftaufwand von 100 PS. erzeugt.

a)	Dynamomaschine	12000 Mk.,
	Messinstrumente und Schalttafel	850 „
	Hauptleitungen	350 „
	Unvorhergesehenes	500 „
	Montage	1350 „
b)	200 Bäder inkl. Rührvorrichtung, ohne Laugen und Anoden, à 425 Mk.	85000 „
c)	Pumpe, Drehbänke und sonstige Werkzeuge	10050 „
d)	3000 Stück Modelle à 17 Mk.	51000 „
e)	81 Tonnen Anodenkupfer à 120 Mk. pro 100 kg	97200 „
f)	Elektrolyt ($Cu\,SO_4 + H_2\,SO_4$)	30000 „
g)	Wasserkraftanlage samt Turbinen à 510 Mk. pro PS.	51000 „
h)	Gebäude: 1700 qm Shed	57500 „
	200 „ Ziegelbau	10200
	5000 „ Grund	8500 „
i)	Patentankauf	100000 „
k)	Betriebskapital	50000 „
	Summa:	565500 Mk.

Betriebskosten.

Betriebskosten

1.	Löhne: 50 Arbeiter à 765 Mk.	38250 Mk.,
	ein Werkmeister	2000 „
	zwei Maschinisten à 1500 Mk.	3000 „
2.	300 Tonnen Elektrolytkupfer à 120 Mk.	360000 „
	3 Prozent Abfall des Anodenmateriales	10800 „
3.	Schmiermaterial und Diverses	1800 „
4.	Amortisation:	
	10 Prozent des elektrischen Teiles pro 15500 Mk.	1550 „
	15 „ der Bäder pro 85000 Mk.	12750 „
	10 „ der Maschinenanlage pro 10050 Mk.	1005 „
	15 „ der Modelle pro 51000 Mk.	7650 „
	5 „ des Elektrolyten pro Mk. 30000	1500 „
	5 „ der Wasserkraftanlage pro 51000 Mk.	2550 „
	4 „ der Gebäude pro 76200 Mk.	3048 „
	8 „ der Patentsumme	8000 „
	Übertrag:	453903 Mk.

Übertrag: 453903 Mk.,

5. Verzinsung:
   5 Prozent des Betriebsfonds pro 50000 Mk. . . 2500 „
   2 „ des Anodenkupfers pro 97200 Mk. . 1944 „
6. Generalunkosten

Direktor	5000 Mk.,	
zwei Beamte	6000 „	
Versicherung	1000 „	
Steuern	25000 „	
Diverse Spesen	13200 „	
	50200 Mk.	50200 „
Summa:		508547 Mk.
abgerundet auf:		510000 „

Rentabilität.

Nimmt man den Wert der Produktion der 300000 kg mit 230 Mk. à 100 kg an, ergiebt sich als Totalwert . . . . 690000 „
hiervon ab die Betriebskosten . . . . 510000 „
verbleiben als jährlicher Gewinn . . . 180000 Mk.,
oder eine Rente von 32 Prozent.

Von geringer Bedeutung sind die Patente, welche nachstehende Verfahren charakterisieren.

Verfahren von W. S. Sutherland. 1884.

W. S. Sutherland[1]) z. B. schlägt zur Herstellung von Dampferzeugern und Oberflächen-Kondensatoren Metall auf leicht ausschmelzbaren Kernen nieder.

Verfahren von F. E. Elmore. 1885.

Im Jahre 1885 liess sich F. E. Elmore[2]) ein Verfahren patentieren, zwecks Herstellung von Hohlgefässen und Siedepfannen, wobei in der Weise verfahren wurde, dass die Formen zunächst mit einer Schicht eines anhaftenden und dann mit einer Schicht nichthaftenden Kupfers versehen wurden. Die so behandelten Formen werden dann auf einer wagerechten Welle in das Bad gebracht und kathodisch verbunden, während als Anoden entweder Kupferstreifen oder Streifen aus nichtleitendem Material in gleichen Abständen von den Kathoden angeordnet werden. Die Welle mit der Kathode wird gedreht und der Niederschlag durch Glättwerkzeuge behandelt.

Verfahren von J. W. Davis und J. O. Evans. 1892.

J. W. Davis und J. O. Evans[3]) verwenden bei ihrer Methode zur Erzeugung von metallenen Hohlwaren geteilte Kerne, auf denen

---

1) Engl. Patent Nr. 8054 vom 22. Mai 1884.
2) Engl. Patent Nr. 10451 vom 3. Sept. 1885.
3) Engl. Patent Nr. 8108 vom 29. April 1892.

sie Metall niederschlagen, während sie den Elektrolyt in bereits bekannter Weise cirkulieren lassen.

Lediglich als Ergänzung der bisher angeführten Patente, die auf Herstellung von voluminösen Objekten Bezug haben, erwähne ich das Verfahren von C. G. Haubold, welcher gelochte Metall-Hohlcylinder erzeugen will, indem er in den Formen, auf denen das Metall niedergeschlagen werden soll, Stifte aus nichtleitendem Material befestigt, denen der sich ansetzende Niederschlag selbstredend ausweichen muss und so entsprechende Löcher im Cylinder erzeugt werden.

Verfahr von A. Krüg 1896.

Fräulein Anna Krüger[1]) erhielt ein Patent auf die Herstellung biegsamer Körper durch elektrolytisches Niederschlagen von Metall, deren einzelne Metallschichten durch Zwischenlagen entweder ganz oder teilweise voneinander getrennt werden, um trotz der Festigkeit auch genügend biegsam zu sein. Die Patentansprüche lauten:

Patent-ansprüch

1. Verfahren zur Herstellung biegsamer, elastischer Körper auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, dass in mehrfach wiederholter Wechsellage elektrolytisch niedergeschlagene Metallschichten und Zwischenschichten derart aufeinander gebracht werden, dass die Zwischenschichten die Metallschichten vollständig oder nur stellenweise voneinander trennen. 2. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1, bei welcher die Metallschichten auf eine federnde Unterlage niedergeschlagen werden, zu dem Zwecke, eine grössere Elastizität zu erzielen. 3. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, bei der die Metallschichten aus verschiedenen Metallen oder Legierungen in beliebiger Reihenfolge bestehen. 4. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 3, bei welcher die Metallniederschläge auf mechanischem Wege geglättet und verdichtet werden.

Das Verfahren besteht also im wesentlichen darin, verschiedene Elektrolyte beliebiger Wahl und Reihenfolge zur Erreichung bestimmter Materialzusammensetzungen und Legierungen zu erhalten, die sich durch Erhitzen miteinander verbinden, wobei die Glättung der Oberfläche durch einen besonderen Glättapparat erfolgt.

Beispiel f die Ausführung.

Als Beispiel wird angeführt: Um einen Körper mit schraubengangförmiger Mantelfläche herzustellen, benutzt man eine konische Hohlspindel aus Metall, die mit einem Überzuge aus Graphit, gemischt mit Terpentingeist, verbunden ist, welcher nach scharfer Trocknung

1) D. R.-P. 95761 vom 20. Sept. 1896; Engl. Patent Nr. 26102 vom 9. Nov. 1897; vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 356.

geglättet wird. Durch Rotation der Spindel in einem elektrolytischen Bade wird ein dünner Überzug niedergeschlagen, der geglättet und mit einer Trennungsschicht versehen wird. Dann wird ein weiterer Metallmantel im Bade niedergeschlagen und diese Manipulation so lange fortgesetzt, bis man die gewünschte Festigkeit der Wandstärke erreicht hat. Wo aber zu noch höherer Verstärkung der Manteldecke eine direkte Berührung der einzelnen Mantelschichten untereinander wünschenswert erscheint, werden an vorteilhaft gewählten Stellen (Linien) die Trennungsschichten mechanisch entfernt, so dass an diesen die folgende Niederschlagsschicht in Berührung und feste Verbindung mit der jeweiligen Unterschicht tritt, ohne dadurch die Biegsamkeit merklich zu beeinträchtigen.

XII. Herstellung von Parabolspiegeln.

Die kostspieligen Manipulationen bei der Erzeugung genau parabolisch ausgeschliffener Spiegel veranlasste schon vor vielen Jahren eine ganze Reihe von Forschern, eine Methode auszuarbeiten, auf elektrolytischem Wege solche Spiegel aus Metall in billigerer Weise herzustellen.

erfahren nach Elmores rman and Austro-ungarian tal Company imidet id P. E. eschlin. 1893.

Als bedeutendere Vorschläge, von denen einzelne praktisch verwertet werden, erwähne ich:

Das Verfahren nach Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company Limited und P. E. Preschlin [1]), welches durch nachstehende Ansprüche geschützt wurde.

Patent-ansprüche.

1. Eine Vorrichtung zur Herstellung schalenförmiger Gefässe auf elektrolytischem Wege, gekennzeichnet durch die Anordnung der, der Gestalt des Gefässes entsprechend gestalteten, sich drehenden Kathode auf einer schräg gelagerten Achse, um dadurch die Antriebsmittel und die Lagerung der Welle ausserhalb des Bades zu verlegen, während die in der Drehungsachse liegenden Teile der Kathode in das Bad tauchen. 2. Bei der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung die Anordnung eines durch Federdruck angepressten Glättwerkzeuges, das durch Räder- und Hebelwerk in einer, durch die Drehungsachse der Kathode gelegten Ebene langsam schwingt, um alle Stellen der Schale zu bearbeiten.

1) D. R.-P. 71831 vom 6. April 1893.

Sherard Osborn Cowper-Coles und the reflector Syndicate Limited [1]) haben in ausgezeichneter Weise das Problem gelöst, tadellose Spiegel für Reflektoren darzustellen.

Hohlspi nach S Cowp Coles the Refl Syndic 189

Ihre Methode haben sie sich durch die Patentansprüche schützen lassen:

Patent ansprüc

1. Verfahren zur Herstellung von Hohlspiegeln, dadurch gekennzeichnet, dass eine Form mit einer Wachshaut überzogen wird, dass alsdann auf dieser Haut auf chemischem Wege Silber niedergeschlagen wird, dass darauf eine Palladiumschicht über der Silberschicht auf galvanischem Wege gebildet wird, und dass schliesslich ebenfalls auf galvanischem Wege eine Hinterlage aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall auf der Palladiumschicht unter Drehung der Form erzeugt, und der von der Form abgenommene Spiegel zur Legierung des Palladiums mit Silber erhitzt oder zur Entfernung des Silbers mit einer Cyankaliumlösung oder dergl. behandelt wird. 2. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren, die Herstellung der Wachshaut durch Auftragen einer Lösung von Wachs in Benzin oder einem andern flüchtigen Lösungsmittel. 3. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren das Reiben oder Polieren der Silberschicht vor der Erzeugung des galvanischen Palladium-Niederschlages. 4. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren die Verwendung einer Form, bestehend aus einer Mischung von Schwefel und Graphit, in welcher sich der letztere Stoff etwas im Überschuss befindet.

Als Formen für die Spiegel wird Glas, Wachs, Metall oder ein anderer geeigneter Stoff verwendet, welcher mit einem dünnen Silberüberzuge versehen wird. Hierbei beachte man, dass der Silberüberzug nur auf Wachs direkt aufzubringen ist, während alle anderen Formen erst mit einer Wachsschicht überzogen werden müssen, bevor man sie versilbert. Als Wachslösung dient am besten eine Lösung von Bienenwachs in Benzin, weil das Benzin sehr rasch verdampft und das gelöste Wachs in ungemein gleichmässiger Schicht auf der Form zurücklässt. Ist diese Haut genügend fest geworden, so wird sie mit einem Stück Sämischleder oder dergl. gerieben, bis sie eine fein polierte Oberfläche zeigt. Ganz besonders ist diese Behandlung bei Anwendung von gläsernen Formen erforderlich, da die auf der Oberfläche derselben vorhandenen kleinen Schrammen, wenn sie nicht sorgfältig bedeckt werden, sich bei wiederholter

Die Fo und de Herstel

1) D. R.-P. 89249 vom 26. Febr. 1896; Engl. Patent Nr. 5600 vom 16. März 1895.

Benutzung leicht vergrössern und dann zur Bildung von gröberen Unebenheiten Veranlassung geben.

Der auf rein chemischem Wege erzeugte Silberniederschlag wird ebenfalls mit Leder gerieben oder poliert, wobei man gleichzeitig eine Lockerung des Silbers von der Unterlage bezweckt. Die versilberte Form wird hierauf in einem galvanischen Bade mit Palladium überzogen, welches

Die verwendeten Bäder.

Palladium-Ammoniumchlorid . . . 0,62 Prozent,
Ammoniumchlorid . . . . 1 „

enthält.

Das Bad arbeitet bei einer Temperatur von 24 Grad C., als Anoden dienen Kohlenplatten. Die gebräuchliche Stromdichte pro Quadratdezimeter beträgt 0,027 Amp., die Badspannung beträgt, gemäss der schwachen Konzentration, 4 bis 5 Volts.

Das Silberbad zur Versilberung der Wachsschicht besteht aus:

Silbernitrat . . . . 0,5 Prozent,
Ätzkali . . . . 0,5 „
Glykose . . . . 0,25 „

Ist die Form derart vorbereitet, so kommt sie in das Kupferbad von:

Wasser . . . . 83 Teilen,
Kupfersulfat . . . . 13 „
Schwefelsäure . . . . 3 „

Anfangs deckt man mit hoher Stromdichte und verwendet Ströme bis zu 9 Volt Spannung. Die Palladiumschicht deckt sich dabei sehr rasch mit Kupfer, und nun kann die Stromdichte verringert werden. Während der Kupferfällung wird die Form kontinuierlich gedreht, man kann auch den Niederschlag, während er sich bildet, durch Glättwerkzeuge glätten.

Ablösen der Niederschläge.

Hat die kupferne Hinterlage die gewünschte Stärke erreicht, so wird die Form mit dem Silber-, Palladium- und Kupferniederschlag aus dem Bade entfernt und auf ungefähr 65 bis 95 Grad angewärmt, wodurch die Wachsschicht schmilzt und sich die Form vom Niederschlag abtrennt. Der Niederschlag wird nun entweder erhitzt, damit sich das Silber mit dem Palladium legiere, oder man behandelt die Silberschicht mit einer Cyankaliumlösung oder einem anderen Lösungsmittel für Silber, welches die Palladiumschicht nicht angreift.

Im ersteren Falle erhält der Spiegel eine Fläche einer Palladium-Silberlegierung, welche den Vorteil hat, dass das Palladium nicht so leicht anläuft wie Silber, während das Silber dem Niederschlage hohen Glanz verleiht.

Wurde hingegen das Silber vollständig weggelöst, dann erhält man eine reine Palladiumfläche, welche ebenfalls hohen Glanz zeigt, weil sie auf der polierten Silberunterlage hergestellt wurde. Anstatt das Palladium auf dem Silber und das Kupfer auf dem Palladium niederzuschlagen, kann man auch das Kupfer unmittelbar auf dem Silberüberzuge, das Palladium aber oder ein anderes nicht anlaufendes Metall nach Abnahme des Spiegels von der Form auf der Silberoberfläche niederschlagen.

Macht man die Form aus Metall, z. B. aus Eisen, mit einem Überzuge von aussen versilbertem Kupfer, so kann man das Palladium unmittelbar auf dieser Form niederschlagen, ohne diese erst mit Silber zu überziehen; man kann aber auch das Kupfer unmittelbar auf der mit Silberüberzug versehenen Form niederschlagen.

Als Ersatz für das Palladium oder Silber bei der Herstellung der Kugelfläche kann Chrom dienen.

Die Verbilligung der Herstellungskosten der Reflektoren bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens besteht hauptsächlich darin, dass die Reflektoren nicht mehr der langwierigen Polierarbeit bedürfen, sondern höchstens einer Behandlung unterworfen werden müssen, welche man in der praktischen Galvanoplastik Handfärberei nennt. Gleichzeitig wird auch eine grössere Annäherung der Spiegelfläche an die mathematische Form erreicht als bei den bisherigen Verfahren. Schliesslich sind die neuen Spiegel bei ungleichmässiger Erwärmung auch noch weniger der Deformation unterworfen und leiden auch durch eine gröbere Behandlung nicht so leicht Schaden.

Unter Umständen mag man die Reflektoren wohl auch hohl herstellen, so dass Wasser oder eine andere Flüssigkeit zur Vermeidung zu starker Erhitzung hindurchgeleitet werden kann, oder man kann den Gestaltsänderungen, welche bei der Erhitzung eintreten, durch eine absichtlich ungleichmässige Wandstärke des Reflektors entgegenwirken.

Die Formen stellt man zweckmässig aus einer Mischung von Schwefel und Graphit her, welch letzterer Bestandteil etwas im Überschuss ist, und zwar durch Giessen in Glasformen.

Das Palladium oder eine Palladiumlegierung kann auch in Form eines Amalgams auf den Spiegel gebracht werden, z. B. nach dem bei der Quecksilbervergoldung gebräuchlichen Verfahren.

Die Apparate

Die Patentschrift giebt dann eine Reihe von Apparaten, besonders zur Ausführung der elektrochemischen Arbeiten an. Fig. 55

zeigt einen Längsschnitt durch ein elektrolytisches Bad, in welchem die Bildung der kupfernen Hinterlage des Spiegels stattfindet.

Fig. 56 bis 58 sind zugehörige Einzelheiten.

Innerhalb des Bottichs A ist die als Kathode dienende, mit einem Rand B^1 versehene Form B abhebbar auf dem vierkantigen oberen Ende einer senkrechten, durch konische Räder von unten angetriebenen Welle b angeordnet, welche in dem Lager C ruht und durch eine Stopfbüchse D abgedichtet wird. Die Anode E hat

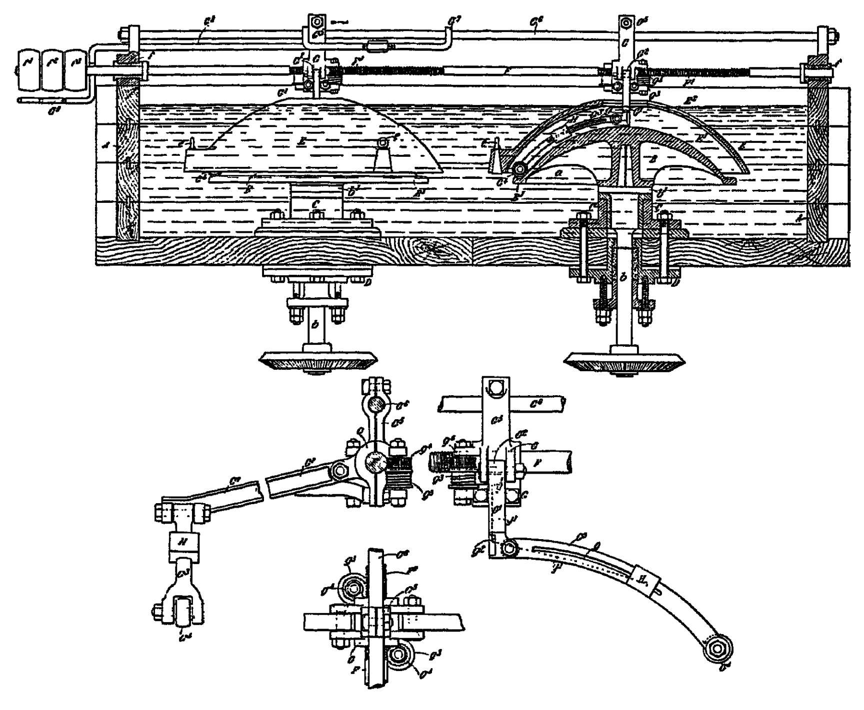


Fig. 55 bis 58.

eine gewölbte, der Form B angepasste Gestalt und mag in den Ösen e in beliebiger Weise aufgehängt sein. Sie ist innen zweckmässig mit einem Gewebeüberzug, z. B. aus ungebleichter Baumwolle, ausgekleidet, damit nicht etwa kleine Teilchen von der Anode auf die Form fallen können. Während der Rotation der Form B wird die Druckwirkung auf den Kupferniederschlag durch eine Rolle G^4 hervorgebracht, welche mittels eines Armes G^3 an einen Arm G^1 angelenkt ist. Letzterer sitzt abhebbar mit den Augen G^2 an einer zweiteiligen Mutter G, welche mittels des auf der Welle F angeordneten Schraubengewindes F^1 hin- und hergeschoben wird.

Die Welle F ist in Lagern f auf einem Bottich A gelagert und trägt an dem einen Ende drei Scheiben f^1, f^2, f^3, von denen die mittlere lose ist, und welche durch einen gekreuzten und einen offenen Riemen getrieben werden. Die Riemengabel G^9, welche die Umstellung der beiden Riemen bewirkt, ist an einem Bügel G^7 mittels der Stange G^8 befestigt, und ebenso wie der aufwärts gerichtete Arm G^5 der Mutter G auf einer über der Welle F angeordneten festen Stange G^6 geführt.

Durch die beschriebene Anordnung wird die Drehrichtung der Welle F periodisch selbstthätig umgekehrt, indem die durch eine Schraube F^1 in der einen Richtung angetriebene Mutter G mit ihrem Arm G^5 gegen das eine Ende des Bügels G^7 stösst und denselben mitnimmt, bis das Riemenwendegetriebe zur Wirkung gelangt ist, worauf die Mutter sich in entgegengesetzter Richtung verschiebt, bis ihr Arm G^5 gegen das andere Ende des Bügels stösst und die Riemen wieder umstellt. Der Arm G^1 nimmt an der Verschiebung der Mutter G teil, indem er in einen Schlitz E^2 der Anode E eintritt, während sich die Rolle G^4 bis zum Scheitel der Form bewegt.

Damit die Rolle G^4 ihren Druck gegen den Kupferniederschlag, entsprechend dem Umfange des ringförmigen Teiles des Spiegels, auf welchen sie wirkt, selbstthätig regeln kann, ist der Arm G^3 mit einem Gewicht H belastet, welches in einen Schlitz g geführt wird und durch die in Fig. 56 bis 58 dargestellte Einrichtung eine selbstthätige Verschiebung erfährt. Der Gewindeteil F^1 der Welle F greift nämlich in ein Schraubenrad g^4 ein, welches an der Mutter G gelagert ist, und auf dessen Welle eine Trommel g^3 eine Kette oder eine Schnur g^1 welche über Leitrollen g^2 nach einem Stift des Gewichtes H hingeführt ist, abwechselnd auf- und abwickelt, je nachdem sich die Welle F in einem oder dem anderen Sinne dreht.

In Fig. 59 ist eine etwas abweichende Einrichtung dargestellt. Die kuppelförmige Anode ist durch zwei plattenförmige ersetzt. Es sind hier zwei Rollen G^4 diametral gegenüber an Armen I^2 und I^3 angeordnet, welche durch Gewichte $I^{2\times}$ und $I^{3\times}$ belastet sind. Beide Arme sind an der Mutter I^1 angelenkt, welche durch die senkrechte Spindel I auf- und abbewegt wird, wobei die Rollen G^4 sich bis zur Berührung auf dem Scheitel nähern, und wieder nach der Peripherie der Form auseinander gehen. Die Mutter I^1 wird zweckmässig durch eine Stange I^4 an der Drehung verhindert, welche auf dem Bottich A um einen Zapfen I^5 drehbar angeordnet sein mag, so dass sich die ganze Vorrichtung zur Seite schwingen lässt, wenn die Form b herausgenommen werden soll.

Noch eine andere Einrichtung, welche an die Stelle der in Fig. 59 dargestellten treten kann, zeigt Fig. 61. Ein gekrümmter Arm J ist an der Bottichwand bei J^1 mit seinem unteren Ende mittels der verstellbaren Zugstange J^2 festgehalten. Seine äussere Gestalt ist nach der Form B geformt. Zwei Kettenrollen J^3 und J^4 an seinen Enden, von denen die letztere mit einer Antriebscheibe versehen ist, tragen eine Kette J^5, auf welcher eine Anzahl Rollen J^6, welche die Druckrolle G^4 ersetzen, angebracht sind Die Kette findet eine Führung auf dem Arm J, und die Druckrollen J^6 wälzen sich nun nacheinander auf der Form B ab, indem jeder derselben den Weg von der Peripherie bis zum Scheitel zurücklegt.

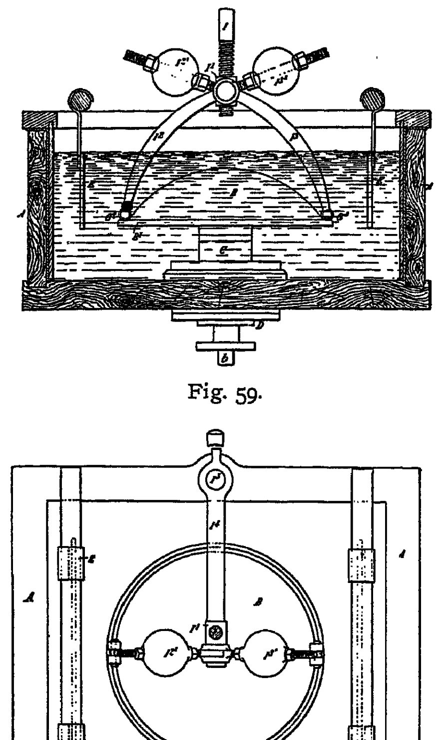


Fig. 59.

Fig. 60.

Stets sind die Träger für die Druckwellen so eingerichtet, dass sie bequem entfernt werden können, wenn die Form oder der fertige Spiegel entfernt werden soll. Man kann die Druckrollen auch durch Daumen oder Excenter verschieben, besonders wenn man den Weg von der Peripherie zum Scheitel auf mehrere Druckrollen verteilt.

Eine passende Anordnung ergiebt sich weiter, wenn man die Wellen B geneigt stellt, und dem Bottich einen winkelförmigen Querschnitt giebt, derart, dass die eine Wand rechtwinkelig zur Welle steht. Man kann auch die Welle b teleskopisch machen, und mit einer Schraubenvorrichtung oder dergl. zum Herausheben der Form aus dem Bottich ausstatten.

Eine Besichtigung des Niederschlages wird erleichtert, wenn man durch einen Schlauch mit dem Bottich ein Gefäss verbindet, durch dessen Senken oder Anheben man die Lösung aus dem Bottich abziehen oder in denselben zurückfüllen kann.

Fig. 62 zeigt einen Apparat, der für die Herstellung des galvanischen Niederschlages aus Palladium oder Chrom auf der Form verwendet werden kann. Die mit Dampf geheizte Pfanne K ist mit Blei oder einer anderen, zur Aufnahme der Palladiumlösung geeigneten Anode ausgekleidet. Sie wird von einer Spindel L getragen, die, da sie durch das Dampfzuführungsrohr an der Drehung verhindert ist, bei der Drehung der im Gestell O gelagerten Mutter M gehoben, bezw. gesenkt wird, so dass die mittels ihrer Haken N^2 an den Ständern N befestigten Ketten N^1 aufgehängte Form B durch Heben der Pfanne K in die Lösung eingetaucht und durch Senken derselben trocken gelegt werden kann. Bei dieser Einrichtung kommt man mit einer verhältnismässig kleinen Menge des Palladiumbades aus.

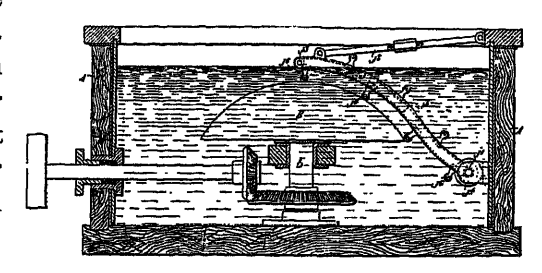


Fig. 61.

Anstatt die Formen wie in Fig. 55 bis 61 mit ihren gekrümmten Flächen nach oben gerichtet anzuordnen, kann man sie auch umdrehen und durch senkrechte Wellen von oben her antreiben. In diesem Falle kann man die kuppelförmige Anode E und die Druckrollen entbehren, indem man sich bezüglich der Druckwirkung auf die Reibung beschränkt, welche zwischen der Oberfläche der rotierenden Form mit dem Elektrolyten besteht.

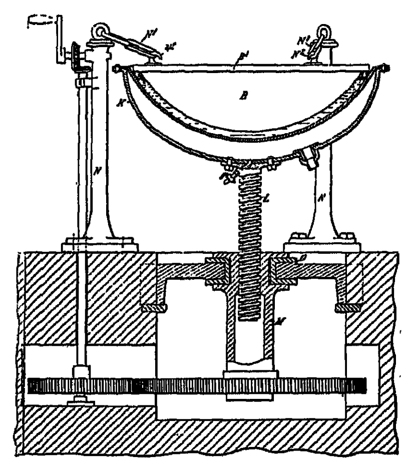


Fig. 62.

In grösserem Massstabe wird dieses Verfahren von der Search Light Syndicate Limited ausgebeutet[1]), welche parabolische Spiegel und Lokomotivenlaternen herstellt. Es werden von einer Form mehrere Reflektoren abgezogen, die keiner Politur bedürfen. Das

Anwend

1) The Electrican, London (46), 578 bis 580.

Verfahren ist nicht kostspielig. So z. B. wiegen die Silberniederschläge nicht mehr als 0,059 mg pro Quadratzoll und sind 0,0000034 Zoll dick. Die Kosten hierfür sollen nur 10 bis 15 Pfg. pro Quadratzoll betragen.

XIII. Herstellung von Röhren.

Bei den hier in Frage kommenden Verfahren handelt es sich vor allem darum, geeignete Vorrichtungen zu schaffen, um das auf entsprechenden Dornen niedergeschlagene Metall von der Unterlage zu trennen und seine Oberfläche ohne besondere Dreharbeit glatt und knospenfrei zu erhalten.

Fig. 63. Fig. 65.

Fig. 64. Fig. 66.

In sehr schöner Weise ist dies Elmore gelungen, der auch im Grossen Rohre der verschiedensten Durchmesser und Länge herstellt.

Elmore-Prozess. 1896.

Zur schnellen und ununterbrochenen Herstellung von Röhren mit kleinerem Durchmesser benutzt J. O. S. Elmore[1]) folgenden Apparat (Fig. 63 bis 66):

Apparate.

Der Badtrog *A* von **U**-förmigem Querschnitt wird durch Scheidewände *B* in eine Zahl von Kammern geteilt, durch die der Kern *D* hindurchgeführt ist. In einigen dieser Abteilungen wird durch Federn *C* der elektrische Kontakt der Kerne bewerkstelligt, und wird der Niederschlag durch Poliersteine *B* bearbeitet. Die Anoden *F* sind immer nur in solchen Kammern untergebracht, in denen weder Kontaktfedern noch Glätter wirksam sind, wodurch vermieden wird, dass sich diese Teile ebenfalls plattieren.

Der Badtrog ist länger als ein einzelner Rohrkern, welcher an beiden Enden zwischen zwei Stäbe *G* aus nichtleitendem Material, wie Holz und dergl., eingespannt ist. Letzterer wird durch Stopfbüchsen *H* durch die Endwände des Bottichs geführt.

---

1) D. R.-P. 95857 vom 2. Juli 1897; Engl. Patent Nr. 7222 vom 2. April 1896.

Der Elektrolyt durchfliesst den Apparat kontinuierlich, und wird der Trog, damit das Durchpressen des Elektrolyten unter Druck ausführbar ist, mit einem gut schliessenden Deckel R bedeckt. Die Kerne werden während des Betriebes gedreht und in den Kammern hin- und hergeschoben.

Patent-ansprüch

Die Patentansprüche hierfür lauten:

1. Apparat zur Herstellung von Röhren durch elektrolytische Metallniederschläge, gekennzeichnet durch einen in Kammern geteilten Bottich A mit einer als Kathode dienenden, drehbaren und in der Längsrichtung hin- und herbewegbaren Kernspindel D mit Kontaktfedern C und Glättern e in einigen Kammern und mit die Kernspindel umgebenden Anoden f aus dem niederzuschlagenden Metall in den dazwischenliegenden Kammern, so dass ein durch die Kontakte C und die Anoden durchgeleiteter elektrischer Strom die durch die Kammern fliessende elektrolytische Flüssigkeit zersetzt und das Metall auf der Kernspindel niederschlägt. 2. Eine Ausführungsform des unter 1 gekennzeichneten Apparates, bei welchem bei mehreren in einer Reihe hintereinander aufgestellten Bottichen A die Kernspindeln untereinander durch nichtleitende Zwischenstücke und die Anoden jedes Bottichs mit den Kontaktfedern der die Kathode bildenden Kernspindel des nächstfolgenden Bottichs verbunden sind, um durch zeitweises Herausnehmen der letzten Kernspindel, Weiterschieben der folgenden Kernspindeln in den letzten Bottich, bezw. nach demselben hin, und Einlegen einer neuen Kernspindel in den ersten Bottich ununterbrochen Röhren bilden zu können.

Das ältei Verfahre 1890.

Das ältere Verfahren[1]) zur Herstellung der Rohre wird durch folgende Patentansprüche gekennzeichnet:

1. Das Verfahren, Kupferröhren auf elektrolytischem Wege herzustellen, darin bestehend, dass zuerst ein Eisenkern in einem Cyankupferbade mit einer Kupferhaut überzogen und diese dann oxydiert wird, alsdann dieser Kern zum Zwecke des Niederschlagens und der Verdichtung der Kupferschichten auf demselben, in ein aus einer angesäuerten Lösung von Kupfervitriol bestehendes Bad gebracht wird, in welchem Kupferplatten mit darauf gehäuften Kupferkörnern als Anode dienen, wobei der als Kathode dienende Kern gedreht wird, während zugleich die darauf niedergeschlagene Kupferschicht durch ein hin- und hergehendes Polierwerkzeug verdichtet und endlich der mit der Kupferschicht versehene Kern der Einwirkung von

---

1) D. R.-P. 59933 vom 19. November 1890; Engl. Patent Nr. 18896 vom 21. November 1890; Amerik. Patent Nr. 464351; Franz. Patent Nr. 209602.

Druckrollen derart unterworfen wird, dass die Kupferschicht in der Richtung des Umfanges gestreckt wird und somit von dem Kern als loses Rohr abgezogen werden kann. 2. Bei dem in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren die Abänderung dahin, dass, nachdem eine gewisse Kupferschicht niedergeschlagen wird, behufs Bildung getrennter, konzentrisch aufeinander liegender Kupferrohre. 3. Zur Ausführung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Anwendung zweier paralleler Reihen elektrolytischer Bäder mit darin befindlichen Kernen, deren Rotation mittels einer mittleren Welle bewirkt wird, während die Hin- und Herbewegung der Polierwerkzeuge sämtlicher Kerne dadurch gleichzeitig bewirkt wird, dass eine durch Reversierscheiben und Kuppelung getriebene Schraubenspindel eine Traverse trägt, die durch die Rotation der Spindel das erste Räderpaar entlang hin- und herbewegt wird, und somit diese

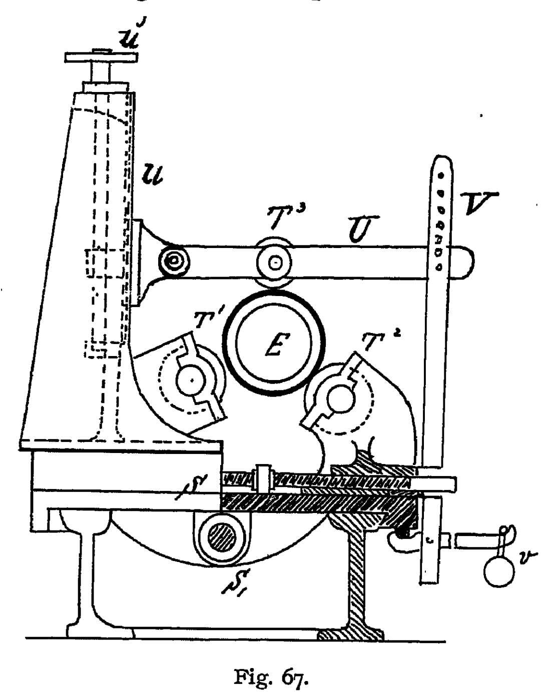


Fig. 67.

Bewegung einer Stange mitteilt, an deren Querarme die auf die Kerne pressenden Polierwerkzeuge angebracht sind, wobei die Umkehrung der Schraubenbewegung dadurch automatisch bewirkt wird, dass die Traverse gegen Ende der Bewegung mittels einer Stange einen Umschaltungshebel bethätigt, der die Kuppelung der Reversierscheiben umstellt. 4. Zur Ausführung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens die Lockerung der gebildeten Kupferrohre von dem Eisenkern durch Einsetzen des Kernes zwischen Centrierspindeln und langsames Drehen desselben, während zu gleicher Zeit von einem Schlitten S getragene, zur Längsachse des Kernes senkrecht gestellte Druckrollen T^1, T^2, T^3, welche die Pressung auf die Kupferschicht ausüben, in der Richtung der Länge des Kernes fortbewegt werden.

Besonderer Wert wurde bei dem Elmore-Verfahren auf die konstruktive Durchbildung der Glättwerkzeuge gelegt, und haben sich die verschiedenen Werke mehrere Glätter patentieren lassen. So bildet z. B. die Elmores German and Austro-Hungarian Metal Company, Limited, das Glättwerkzeug als Rad aus, das auf einer Achse drehbar gelagert ist, welch letztere zur Achse des sich drehenden Dornes annähernd senkrecht steht. Das Rad bewegt sich an der Metalloberfläche in der Längsrichtung hin und her, indem es gleichzeitig eine drehende Bewegung ausführt. Sobald die Oberfläche des niedergeschlagenen Metalles ungleichförmig ist, erhält das Glättrad einen Halbmesser, der kleiner ist als der kleinste Halbmesser einer der Vertiefungen. Das Rad kann dann in jede Vertiefung eintreten und deren Fläche bearbeiten. Fig. 68 zeigt einen Schnitt durch ein Bad, in welchem auf den sich drehenden Dorn *M* ein radförmiger Glätter einwirkt. *A* ist ein Arm, der durch eine Schraubenspindel veranlasst wird, sich parallel zu der Achse des Dornes hin- und herzubewegen. In starrer Verbindung mit diesem Arm wird auch das Glättwerkzeug auf der Oberfläche des Metallüberzuges hin- und herbewegt. An irgend einer Stelle des in diesem Arm vorhandenen Schlitzes kann mittels Klemmschrauben ein zweiter Arm *B* und eine Stange *R* festgestellt werden, die in einer mit dem Arm *B* drehbar verbundenen Nabe *S* verschiebbar ist. Die Stange *R* ist an ihrem unteren Ende gabelförmig ausgebildet, und befindet sich in dieser angeordnet ein Achatrad *W*, das mit einer Kante auf dem Umfange des Dornes läuft. Mittels eines Gummibandes *C*, das um die Stange *R* herumgeschlungen ist und in die eine oder andere einer Reihe von Zahnlücken des Armes *B* eingreift, wird ein Anpressen des Rades *W* an den Umfang des Dornes bewirkt.

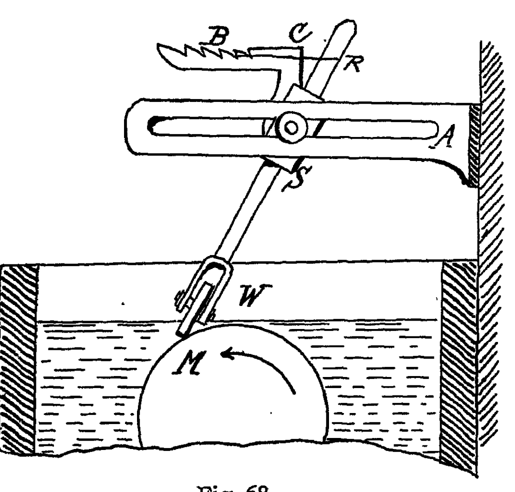


Fig. 68.

Da dieser Arm *B* sich längs des Kernes hin- und herbewegt, so rollt das Rad *W* an dem Dorn entlang und bietet dem Glättvorgang immer neue Stellen seiner Kante. Ist einmal die eine der

Die G... werkz...

Kanten abgenutzt, so kann man das Rad um die Achse der Stange *R* drehen, um die andere Kante in die Arbeitsstellung zu bringen. Um die Drehung des glättenden Rades *W* entweder genau gleich seiner rollenden Bewegung oder schneller oder langsamer als diese mit Sicherheit zu bewirken, wird auf der Achse des glättenden Rades *W* eine Schnurscheibe angeordnet, um die ein Draht oder eine Schnur läuft. Letztere erstreckt sich über die ganze Länge des Bades und wird durch ein Gewicht gespannt. Die Schnurscheibe verschiebt sich gegen den Draht oder die Schnur und wird dabei gezwungen, sich zu drehen.

Patentanspruch.

Patentanspruch: Eine Vorrichtung zum Glätten und Verdichten von Metallen, welche auf einem umlaufenden Dorn elektrolytisch niedergeschlagen werden, dadurch gekennzeichnet, dass ein Rad aus Achat oder einem anderen Stoff von annähernd gleicher Härte nur mit einer Kante gegen den Dorn gepresst wird, während dasselbe, sich um sich selbst drehend, hin- und hergeschoben wird.

Eine Abänderung im Glättvorgang[1]) wurde dadurch erreicht, dass man das Glättwerkzeug während des Verschubes noch Längsschwingungen ausführen liess.

Patente Elmore.

Weitere Vervollkommnungen im Elmore-Prozess kennzeichnen nachstehende Patente:

Engl. Patent Nr. 2618 vom 14. Februar 1889.
D. R.-P. 65 808 vom 12. April 1891.
D. R.-P. 72 195 vom 6. April 1893.
D. R.-P. 71 811 vom 14. April 1893.
D. R.-P. 77 745 vom 4. März 1894.

Litteraturangabe.

Über Litteratur sei folgendes zur Ergänzung obiger Ausführungen erwähnt:

El. (1888) **22**, 47.
Lum. él. (1888) **30**, 435; **31**, 280; **32**, 579.
Engineering 1898, Nr. 1714. Wm. Brown.
El. Rev. (1891) **28**, 449 u. 476. Watt.
Engineering (1890) **50**, 21 u. 46. A. W. Kennedy.

Betriebe.

Zur Herstellung von 1000 kg Kupferrohren genügen 1170 kg Kohlen bei einer Badspannung von 0,5 Volts, was einem Kostenaufwand von etwa 7 Mk. entspricht.

In der Fabrik der Elmore-Company in Hunsled bei Leeds werden vier Dynamos zu je 37,5 Kilowatt verwendet, entsprechend

---

1) D. D.-P. 67947 vom 29. September 1892; Engl. Patent Nr. 17631 vom 15. Oktober 1891; Amerik. Patent Nr. 503076.

50 Volt und 750 Ampère. Diese Fabrik verwendet Chili-Kupfer, das durch Eingiessen in Wasser granuliert wird. Die Fabrik arbeitet mit 60 hintereinander geschalteten Kästen, in den Dimensionen: 3 m lang, 0,8 m breit und 1 m tief. Die Badspannung beträgt 0,9 Volt. Der Niederschlag erfolgt äusserst langsam, so dass bei Tag- und Nachtbetrieb eine Kupferröhre von 0,3 mm Dicke in sechs Tagen fertiggestellt wird. In den Werken der deutschen Elmore-Gesellschaft in Schladern a. d. Sieg sind von 1200 PS. etwa 550 ausgenutzt. Die Dynamos liefern 1200 Ampère bei 50 Volt. Das Werk kann wöchentlich 35 Tons Röhren produzieren. Für die Rentabilität dieses Verfahrens ist die Angabe von Atmer interessant, dass 94 bis 96prozentiges Rohkupfer in den Betrieb eingeführt wird. Die Granalien werden in 20 cm dicker Schicht als Anoden verwendet. Die hintereinander geschalteten Bottiche sind in langen Doppelreihen aufgestellt. Je zwei Bottichreihen besitzen immer eine gemeinsame Welle, die zum Antrieb der Dorne dient. Zwischen den Bottichen einer jeden Reihe sind gusseiserne Gleitschienen angeordnet in der Länge der Bottiche, und besorgt ein selbstthätiger Mechanismus an geeigneten Schlitten auf diesen Gleitschienen die Umsteuerung der die Glättwerkzeuge bewegenden Apparate.

Während eines einmaligen Hin- und Herganges der Achatglätter wächst die Kupferschicht immer nur um 0,03 mm, wodurch eine krystallinische Abscheidung des Kupfers hintangehalten werden kann. Der Vorteil der Glättwerkzeuge liegt hauptsächlich in dem Umstande, dass bei deren Verwendung mit Stromdichten bis zu 1000 Ampère pro Quadratmeter gearbeitet werden kann. Die Normalstromdichte hingegen beträgt bloss 200 Ampère.

Die Normallänge der hergestellten Rohre beträgt 3 m, und darf der Prozess während der Bildung eines Rohres nie unterbrochen werden.

Ist das Rohr fertig, so wird der betreffende Bottich ausgeschaltet und die Lösung wird in einen tiefer stehenden Behälter abgelassen, in welchem sich der Anodenschlamm absetzen kann.

Loslös der R

Die Loslösung der Rohre, die bis zu 1,6 m Durchmesser herstellbar sind, wird entweder in der früher beschriebenen Weise durchgeführt, oder, falls kupferne Dorne verwendet wurden, dadurch, dass man den Polierachat, solange der Niederschlag noch ganz dünn ist, eine halbe Stunde lang durch eine Achatrolle ersetzt, die durch mässigen Druck das Rohr vom Dorne lockert.

Durch Aufschneiden parallel zur Dornenachse können nach dem Elmore-Verfahren aus grösseren Cylindern entsprechend grosse

Kupferbleche erhalten werden. Über Gewichte der Rohre u. s. w. vergleiche die Tabelle im Anhang.

Verfahren der Société des Cuivres de France. 1894.

Dichte Rohre erzeugt auf elektrolytischem Wege auch die Société [1]) des Cuivres de France.

Die Glättung und Verdichtung erfolgt bei diesem Verfahren dadurch, dass anstatt des Achatglätters des Elmore-Prozesses der Druck zweier Walzen aufeinander ausgenutzt wird.

Apparate.

Der hierzu verwendete Apparat ist in den Fig. 69 bis 71 abgebildet. Der Behälter *a* für das elektrolytische Bad nimmt die walzenförmig ausgebildeten Kathoden *b* und *c* auf, welche in beliebiger Anzahl in einem Trog enthalten sein können. Die untere Walze *b* ist mit ihrem Zapfen in isolierenden Böcken *d* gelagert,

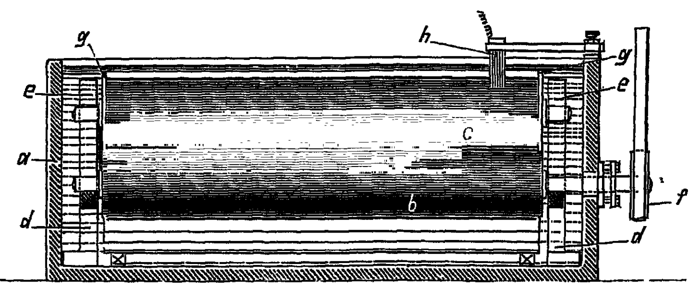


Fig. 69.

welche mit Gleitführungen *e* für die Zapfen der oberen Walze *c* versehen sind.

Die untere Walze wird durch die Riemenscheibe *f* angetrieben und überträgt ihre Drehung auf die obere Walze *c*, welche aus dem Grunde verschiebbar angeordnet ist, damit sie entsprechend der Dickenzunahme des Niederschlages ihre Lage ändern kann. Der Zusammenhang der beiden Walzen wird entweder durch ihr eigenes Gewicht oder durch Federn und dergl. bewerkstelligt.

Anfänglich jedoch dürfen sich die Walzen nicht berühren, weil sonst der Graphitüberzug beschädigt werden könnte. Um dennoch gleich von Anfang an einen Kontakt zwischen den Walzen zu ermöglichen, sind an den Enden derselben Kupferscheiben angebracht, die einen etwas grösseren Durchmesser als die Walzen haben, so dass die Berührung ausserhalb des Walzendurchmessers stattfindet und die Walzen unbeschädigt bleiben.

D. R.-P. 81648 vom 7. April 1894; Engl. Patent Nr. 23680 vom 5. Dezember 1894; Amerik. Patent Nr. 538359 vom 30. April 1895.

Hat sich einmal eine gewisse Niederschlagsschicht gebildet, dann zieht man die Kupferringe ab und lässt die Walzen miteinander in Berührung treten.

Die Stromzuführung erfolgt durch eine auf der Walze *c* schleifende Bürste *h*. Natürlich kann man die Walzen, anstatt wie in Fig. 69 gezeichnet, auch nebeneinander in beliebiger Anzahl anordnen (Fig. 71).

Die Profilierung der Anoden *kl*, sowie deren Material wird nach der Kathodenform, bezw. nach dem niederzuschlagenden Material gewählt.

Der bei *m* und *n* eintretende Strom schlägt das Kupfer an den Walzen *b* und *c* gleichmässig nieder und kann in geeigneter Weise abgehoben werden, sobald die verlangte Dicke erreicht ist.

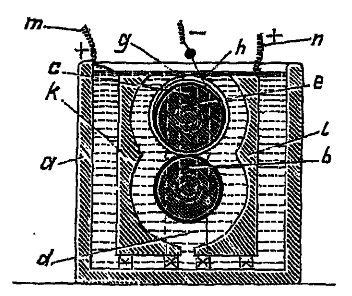


Fig. 70.

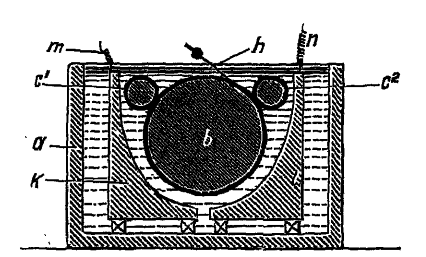


Fig. 71.

Grössere Röhren.

Bei der Herstellung grösserer Rohre nach diesem Verfahren kann man, um zu grosse Dimensionen des Gefässes zu vermeiden, zwei oder mehrere kleinere Walzen *cc* anwenden und diese in der in Fig. 71 dargestellten Weise der grossen Walzen, die sie zu reiben haben, gegenüberstellen. Der Strom wird der einen Walze *b* durch die Bürste *h* zugeführt und geht auf die Walzen $c^1 c^2$ über. So kann man gleichzeitig Rohre von grossem und kleinem Durchmesser in einem Gefäss erzeugen.

So wie bei dem Elmore-Prozess kann man die so erhaltenen Rohre entweder als solche benutzen oder aber aufschneiden und als Kupferbleche in den Handel bringen.

Das Verfahren ist durch folgende Patentansprüche geschützt.

Patentansprüch.

1. Verfahren zur elektrolytischen Niederschlagung und gleichzeitigen Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere sich drehende Walzen derart als Kathoden angeordnet sind, dass sie zum Zwecke der Verdichtung des sich auf ihnen niederschlagenden Metalles gegen-

seitig einen Druck aufeinander ausüben. 2. Eine zur Ausübung des in Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens geeignete Vorrichtung, bestehend aus einem Gefäss *a*, in welchem neben- oder über einanderliegende, stets miteinander in leichter Berührung befindliche Walzen *b*, *c*, bezw. *b*, c^1, c^2 als Kathoden derart drehbar angeordnet sind, dass ihr gegenseitiger Abstand entsprechend der Stärke des Metallniederschlages auf denselben sich selbstthätig vergrössern kann, wobei die Anoden jede beliebige Form erhalten können.

Dumoulin-Prozess. 1895.

Von dem Gedanken geleitet, die sich bei jeder Metallablagerung auf elektrolytischem Wege, bei grösseren Dicken der Niederschläge bildenden Knospen durch einen geeigneten Vorgang zu verhindern, führten im Jahre 1895 zu dem bekannten Dumoulin-Prozess[1]. Dumoulin beobachtete, wie so viele andere, dass sich die Moleküle bei der elektrolytischen Abscheidung vorzugsweise an den vorspringenden Teilen der Kathode ablagerten, und dass diese so rasch sich entwickelnden knospenartigen Gebilde die Ursache waren, das gewöhnliche Kathodenkupfer nicht weiter auswalzen zu können.

Prinzip.

Isoliert man nun aber einen solchen entstandenen Vorsprung so lange, bis die Umgebung auf dieselbe Dicke gelangt ist, oder fügt man ein Diaphragma zwischen Knospe und Lösung, so muss durch diese Verzögerung im Niederschlagsprozess endlich der Moment kommen, wo wieder die glatte Fläche sich dem Niederschlag darbieten kann.

Diese Verzögerung der Niederschlagsarbeit wird in dem Dumoulin-Prozess in der Weise erreicht, dass mit dem Kathodencylinder ein mit isolierenden oder zumindest anhaftenden Massen getränkter Körper in Berührung gehalten wird, der die Isolations- oder Zwischenlagsmasse leicht abgeben kann. Die Bedeckung mit dem Isolationsmaterial hört dann auf, sobald entweder infolge deren Wirkung oder durch die an dieser Stelle verzögerte Elektrolyse die benachbarten Stellen angewachsen sind, wobei die isolierenden Materiale durch die Abnehmer abgewischt und entfernt werden. Die Benetzung der Vorsprünge kann man durch die Abnehmer regeln, indem man deren Druck reguliert, oder man regelt die Menge des Materiales, das man auf den Cylinder, bezw. dessen Vorsprünge aufträgt.

Dass trotz der vielen Unterbrechungen, die im Prozess wohl auftreten müssen, dennoch ein zähes Kupfer resultiert, lässt sich

---

1) D. R.-P. 84834 vom 9. April 1895; Engl. Patent Nr. 16360 vom 31. August 1895; Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 509.

nach Dumoulin dadurch erklären, dass die die Elektrolyse verzögernden Substanzen gewissermassen die Moleküle filtrieren und diese in äusserst feiner Verteilung zur Ablagerung bringen.

Als Benetzungsmateriale eignen sich am besten fetthaltige Substanzen oder Körper, welche solche natürlich enthalten oder ihnen beigemengt erhielten. Es mögen hier die tierischen Membranen und ihre Extrakte (Albumin, Fibrin u. s. w.), die Häute, Muskeln, Eingeweide und dergl., erwähnt werden. Allgemein lässt sich jede

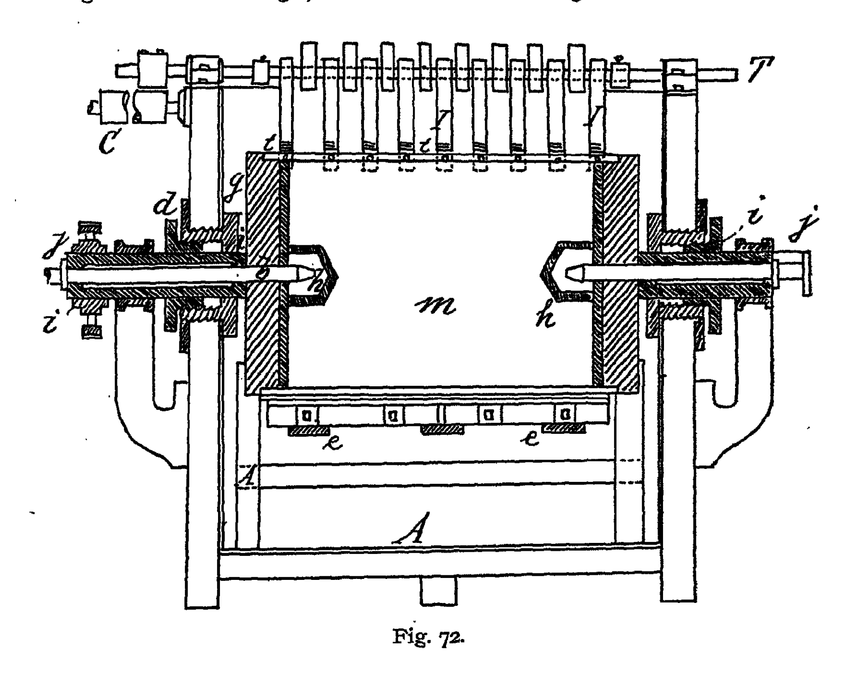


Fig. 72.

Masse anwenden, die mit einem fettigen, öligen, kurzum isolierenden Körper getränkt ist. Hauptsache bleibt immer, dass der Körper geschmeidig ist und an dem Abnehmer nicht zerfällt.

Bei der durch Dumoulin vorgeschlagenen Oberflächenbehandlung während der Elektrolyse spielen folgende Punkte eine Rolle:

1. Die Berührungsfläche der Kathoden und der Abgeber für die isolierende Masse,
2. der Druck auf diese Abgeber,
3. die Schnelligkeit der Bewegung der Kathode oder der Abgeber,
4. die Stromstärke.

Die Abgeber werden einer Längsbewegung unterworfen, damit alle Teile der Kathode gleichmässig getränkt werden können: Die Bewegung der Abnehmer ist von der des Kathodencylinders vollständig unabhängig.

Der Apparat.

Was die Apparatur betrifft, so sei an der Fig. 72 das Prinzip im allgemeinen erklärt.

Fig. 72 zeigt im Längsschnitt einen Apparat zur Herstellung grösserer Rohre, bezw. Bleche. Der Kern *m*, der die Kathode aufnimmt, ist in diesem Falle kurz gehalten. An den Enden besitzt er Scheiben *g* aus Isolationsmaterial, und sind in Vertiefungen dieses Kernes vierkantige Tragstücke *h* eingelassen, die mit den Zapfen *b* verbunden sind. Letztere führen durch hohle Wellen *i*, die durch Stopfbüchsen an den Behälter *A* angeschlossen sind. Der elektrische Strom wird durch Kontaktbürsten bei *j* zugeführt.

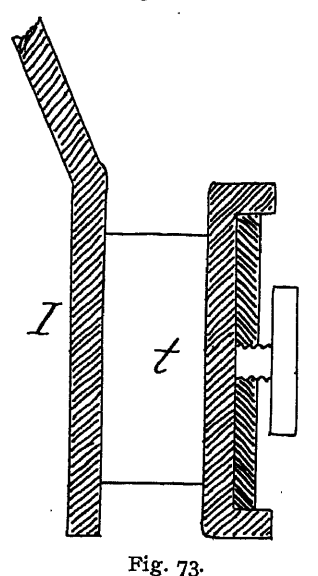


Fig. 73.

Bei grösseren Rohren wird der Kern aus Messing oder Bronze hergestellt, für kleinere Rohre aus Stahl.

Die Kerne müssen, bevor sie in die Bäder gebracht werden, poliert und eingefettet werden. Damit alle Punkte der Oberfläche gleichmässig von der Einfettungsmasse behandelt werden, müssen die Abgeber mittels eines Schraubenvorschubes in der Länge des Kathodencylinders bewegt werden. Die Bewegung muss im Verhältnis zur Umfangsgeschwindigkeit des Cylinders stehen und während der Oberflächentränkung gleichmässig erfolgen.

Die Abgeber für die isolierenden Stoffe.

Ein solcher Abgeber ist in Fig. 73 zur Abbildung gebracht. Die Einfettungsmassen werden bei *t* eingelagert und auf die Kathode aufgelegt. Von den Abgebern *I* werden die einen neben den anderen auf einer Schiene *T* (Fig. 72) angeordnet, auf der sie durch Schraubenkurvenschub *C* bewegt werden. Um die Schiene *T* sind sie verschiebbar, nicht aber in der Längsrichtung.

Du'moulin ist der Ansicht, dass man die isolierenden Stoffe auch direkt in das Bad bringen kann, während in diesem Falle den Abgebern nur die Aufgabe zukäme, im Vorbeipassieren die isolierenden Stoffe auf die Vorsprünge des Kathodencylinders auf-

zubringen. In diesem Falle sollen bereits Fasern von Seide und dergleichen genügen.

Ablösen der Rohre.

Das Ablösen der Rohre geschieht durch geringes Erwärmen, wodurch die Dorne sich von dem Niederschlage sondern, eventuell durch hydraulische Pressung.

Wichtig für den Prozess ist die Einhaltung einer Temperatur von nicht über 16 Grad, was aus dem Grunde geschieht, um die tierische Faser haftend zu erhalten. Die Temperatur kann durch Einblasen von Luft so niedrig gehalten werden, neben Cirkulation des Elektrolyten, und werden dadurch gleichzeitig Eisen und organische Verbindungen oxydiert.

Das Verfahren wird durch folgenden Patentanspruch geschützt.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung gleichmässiger elektrolytischer Metallniederschläge, dadurch gekennzeichnet, dass isolierende Stoffe während der Fällung derart auf die Kathode aufgebracht werden, dass nur die hervortretenden Teile des Niederschlages einen Überzug von dem isolierenden Stoffe erhalten, was seitens dieser hervortretenden Teile ähnlich wie die Aufnahme der Druckfarbe durch die Drucklettern geschehen kann, wobei alsdann diese isolierende Masse in dem Bade oxydiert, bezw. durch die Vorrichtungen zum Abgeben der isolierenden Stoffe selbst entfernt werden kann, sobald die hervortretenden Teile verschwunden und mit der Gesamtoberfläche der Kathode gleich geworden sind und demgemäss nicht mehr bei dem Vorbeiführen der isolierenden, bezw. die Elektrolyse verzögernden Stoffe durch letztere isoliert werden können.

Betrieb.

Der Dumoulin-Prozess wird auf den Brunoy Works bei Paris und in Widnes von der Electrical Copper Company mit 10 Millionen Mark Kapital ausgeführt[1]).

Den Strom in letzterem Werke liefern fünf Dynamos, welche 1300 Ampère bei 75 Volt abgeben.

Als Elektrolyt wird eine Lösung verwendet, die 40 Prozent Kupfervitriol enthält und mit 7 Prozent Schwefelsäure angesäuert ist. Als Behälter dienen Holzwannen mit Bleiblechauskleidung, und cirkuliert der Elektrolyt durch 30 solcher Wannen. Als Dorne dienen Kupfercylinder von 3,6 m Länge und 40 cm Durchmesser, welche zur Hälfte in den Elektrolyt eintauchen. Die Anoden werden aus Rohkupfer U-förmig gegossen. Die Stromdichte beträgt 3,5 bis 4 Ampère pro Quadratdezimeter, die Badspannung 1,6 Volt.

1) Wm. Brown El. Rev. (1898) **43**, 561, 663. Engineer., 21. Oktober 1898.

Elektrolytische Ätzung.

Die Technik hat nicht bloss die kathodischen Vorgänge der Elektrolyse verwertet, sondern auch Anodenprozesse in ihren Dienst gestellt, um Gebrauchsgegenstände verschiedenster Art herzustellen. Von speziellen Verfahren ist wenig vorhanden, der Vorgang, durch Anionen Metalle in Lösung zu bringen, durch partielle Abdeckung, Dessins, grössere Hohlräume u. s. w., herzustellen, ist seit langer Zeit bekannt, und verdient nur die in neuerer Zeit von Josef Rieder erfundene Methode, Prägestempel durch ein besonders ausgestaltetes elektrolytisches Ätzverfahren, herzustellen, eingehender besprochen zu werden. Dieses Verfahren, vom Erfinder „Elektrogravüre" genannt, wird weiter unten zur Sprache kommen.

Was die gewöhnlichen Ätzverfahren anbelangt, so verwendet man als Elektrolyte stets solche Lösungen, welche Anionen abdissociiert enthalten, die imstande sind, bei ihrer Entladung mit dem Metall des als Anode eingehängten Objektes leicht lösliche Salze zu bilden, ohne dass das Metall im stromlosen Zustande eine besondere Neigung zeigte, im Elektrolyten in Lösung zu gehen. Die Auswahl der Elektrolyte dürfte demnach dem Chemiker oder Elektrochemiker nicht schwer fallen. Für Kupfer und dessen Legierungen nimmt man zumeist verdünnte Schwefelsäure oder Alkalisalze, wie Kaliumsulfat oder Nitrat, für Eisen und Zink Natriumsulfat oder Chlorammon, für Silber Cyankaliumlösungen u. s. f.

Die Ausführung der elektrolytischen Ätzung geschieht in der Weise, dass man den zu ätzenden Gegenstand mit Lack, geschmolzenem Stearin oder sonst einem isolierenden Deckmittel überzieht, die zu gravierenden (ätzenden) Stellen des Metalles blosslegt, mit Spiritus, Benzin, Kalkmilch oder sonst einem geeigneten Reinigungsmittel abbürstet, jedoch so, dass die isolierende Deckschicht nicht leidet. Den dieserart präparierten Gegenstand bringt man nun als Anode in das Ätzbad. Als Kathode verwendet man Metall- oder Kohleplatten. Wird der Stromkreis geschlossen, so löst sich an den blossgelegten Stellen Metall auf, während die gedeckten Stellen unversehrt bleiben. Durch Regulierung des Stromes hat man es in der Hand, mehr oder minder tief zu ätzen, oder den Prozess zu beschleunigen.

Diese Methode könnte in vielen Fällen Anwendung finden; so denke ich mir eine Guillochierungsimitation auf die Weise ausführbar, dass man mittels einer fetten Farbe auf die Metallfläche ein Muster druckt, wobei dem Fett der Druckfarbe die Aufgabe zufällt, als Deckgrund zu dienen. Die Zeichnung, welche als

Guillochierung wirken soll, bleibt frei. Nun bestreue man die bedruckte Fläche mit pulverisiertem Asphalt oder irgend einem Harz, wobei auf den fetten Stellen von diesem Material etwas haften bleibt, während es von den unbedruckten weggeblasen werden kann. Wird der Gegenstand bis zur Schmelztemperatur des aufgestreuten Harzpulvers erwärmt, so schmilzt das Material und dient nach dem Erkalten als Deckgrund, neben welchem die ungedeckten Metallflächen beim Ätzverfahren angegriffen werden, so dass auf diese Weise ein vertieftes Muster erhalten wird. Diese Stelle kann man

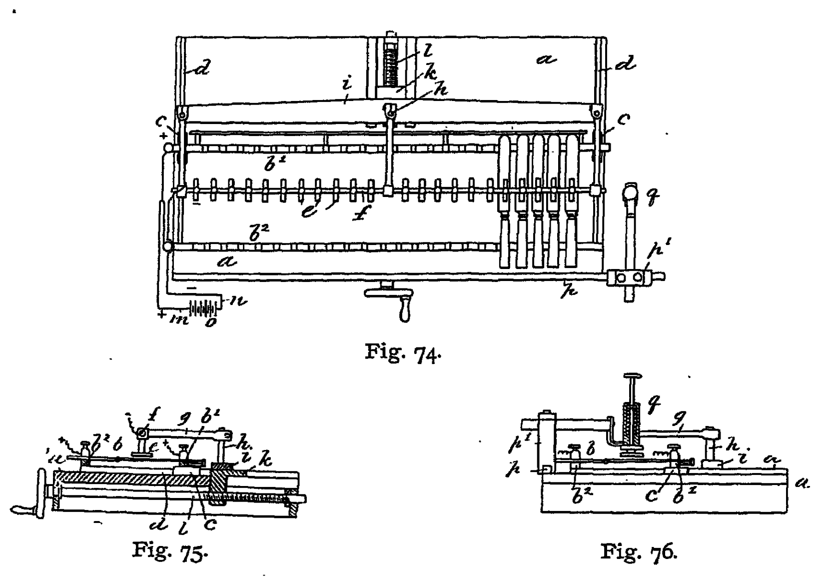


Fig. 74.

Fig. 75.

Fig. 76.

mittels eines elektrolytischen Metallniederschlages ausfüllen, das ganze Objekt hierauf polieren und erhält so eine hübsche Einlege-Arbeit.

Weiter wäre die Anfertigung von Platten und Walzen für Zeugdruck, Buntpapierfabrikation für Pressungen in Papier, Stoffen, Leder u. s. f., welche von Graveuren mit grossen Kosten gemacht werden, auf die angeführte Art nicht schwierig.

Verfahren Burdett zur galvanischen Ätzung.

Ein auf galvanischer Ätzung beruhendes Verfahren wurde 1895 Burdett[1]) patentiert. Burdetts Verfahren soll dazu geeignet sein, auf Metallgegenständen, wie z. B. auf Messerschmiedwaren, Tafelgeschirr u. ä., Figuren, Monogramme, Zahlen und andere Zeichen anzubringen. Die Fig. 74 bis 76 stellen den Apparat dar.

Apparat.

Der zweckmässig aus Holz bestehende Werktisch *a* erhält ein Traggestell *b* zur Aufnahme der zu ätzenden Gegenstände. Das

1) D. R.-P. 83615 vom 26. Februar 1895; Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 359.

Traggestell besteht in diesem Falle aus Stangen $b^1 b^2$ mit flachen Einkerbungen auf ihren Oberflächen zum Aufnehmen und Festhalten der Gegenstände. Da das Verfahren besonders zum Ätzen von Messerschmiedwaren bestimmt ist, obgleich es auch auf alle möglichen Gegenstände aus Metall anwendbar ist, so sind als Beispiel Tischmesser angenommen.

Die Stangen $b^1 b^2$, welche aus Metall bestehen und isoliert sind, liegen auf Streifen *c* von isolierendem Material, welche auf den Führungsleisten *d* des Tisches befestigt sind. Ein metallischer Leiter ist in einiger Entfernung über dem Punkt, wo das Zeichen oder dergl. eingeätzt werden soll, abnehmbar gelagert. Bei der in Fig. 74 dargestellten Ausführungsform des Apparates bestehen diese Leiter aus kleinen Kupferstreifen, die von einer Stange *f* getragen werden. Die Stange *f* wird vom Arme *g* gehalten, die von dem auf einem Schlitten *i* befestigten Ständer *h* ausgehen. Der Schlitten ist auf einem Führungsstück *k* befestigt, welches mittels einer Schraubenspindel *l* gegen die Messerreihe oder von derselben ab beweglich ist. Diese Ausführungsform des Apparates ist in dem Falle geeignet, wo eine Anzahl von Gegenständen, wie Messer, mit denselben Zeichen, Sinnbildern oder sonstigen Merkmalen versehen werden soll. Für andere Gegenstände kann irgend eine geeignete Form des Schlittens vorgesehen werden; es ist notwendig, dass der Leiter eine gewisse Zeit lang unmittelbar über der Oberfläche des der Behandlung unterworfenen Gegenstandes gehalten wird, um durch die Wirkung des elektrischen Stromes das Merkmal einzuätzen.

Ein Leitungsdraht *m* geht von dem positiven Pol *o* einer Stromquelle nach den Stangen $b^1 b^2$, auf welchen der zu ätzende Gegenstand gelagert ist, während der von dem negativen Pol kommende Leitungsdraht *n* mit der den Leiter *e* tragenden Stange *f* verbunden ist. In einer geeigneten Lage, zweckmässig längs der Vorderkante des Tisches, befindet sich eine Führung *p*, auf welcher ein Schieber p^1 verschiebbar gelagert ist, der einen einstellbaren Arm mit Stempel *q* trägt. Mittels dieses Stempels wird das zu ätzende Zeichen auf die Fläche des Messerblattes gepresst, welche vorher mit einem besonderen Ätzgrund versehen wurde: die Fläche des Stempels wurde mit einer noch zu beschreibenden Lösung gereinigt. Nachdem die Gegenstände nacheinander gestempelt wurden, während welcher Zeit die kupfernen Leiter zurückgezogen sind, wird der Stempel seitwärts geschoben, der Schlitten vorgeschoben und die Leiter direkt über dem Eindruck des Stempels auf der Messerfläche angeordnet.

Das Ätzen der Metallgegenstände wird durch Verwendung des Stromes vollendet, zu welchem Zwecke die Fläche der Gegenstände vorher einen Überzug erhält, bestehend aus folgenden Stoffen:

Ätzgrund-Zusammensetzung.

Naphtha	1 Liter,
Schwefelkohlenstoff	$^1/_8$ kg,
pulverisiertes Harz	2 kg,
Kupferchlorid	$1^1/_2$ kg,

Eine dünne Lage dieses Ätzgrundes wird auf die Fläche gebracht, der Stempel mit einer schwachen Lösung von Pottasche abgewaschen und auf die überzogene Fläche gedrückt.

Diejenige Fläche des Ätzgrundes, welche der Stempel berührt hat, wird mit Wasser abgewaschen und vermittelst eines Werkzeuges, welches kleine Mengen Flüssigkeit auf die Fläche zu träufeln gestattet, mit schwacher Salmiaklösung bestrichen. Darauf werden die Kupferleiter wie beschrieben angeordnet und der elektrische Strom geschlossen. Die Wirkung des Stromes ist nun die, dass die Fläche des Stahles oder anderen Metalles geätzt wird, indem die Flüssigkeitsoberfläche in leitende Verbindung mit den Stromleitern gebracht wird. Der Salmiak kann bei diesem Verfahren durch Chlornatrium ersetzt werden.

Anwendbarkeit.

Das Ätzverfahren ist von verhältnismässig kurzer Dauer. Nach Beendigung desselben werden die Messer herausgenommen und in eine Lösung von Ätzkali oder Soda getaucht, um den Ätzgrund abzuwaschen. Sodann sind die Messer für die weitere Bearbeitung fertig.

Das beschriebene Verfahren ermöglicht eine Ätzung von genügender Tiefe, um das durch Stempeldruck vorgezeichnete Merkmal äusserst klar erscheinen zu lassen.

Verfahren Hall & Thornton um Metallgegenstände in verjüngte Form zu bringen. 1895.

Eine andere Anwendungsart der anodischen Wirkung des Stromes haben Hall & Thornton[1]) ausgearbeitet, um Metallgegenstände in verjüngte Form zu bringen.

Bekanntlich leiden die Eigenschaften mancher Metalle, bezw. Metall-Legierungen dadurch, dass sie zum Zwecke ihrer Formveränderung abgeschliffen, abgedreht, gehämmert oder gewalzt werden müssen (Fig. 77 bis 81).

Unvermeidliche Erhitzung der betreffenden Gegenstände an der bearbeiteten Fläche kann z. B. den Härtegrad von Stahlgegenständen verändern. Dieses zu vermeiden, ist in einzelnen Fabriken

1) D. R.-P. 87845 vom 30. August 1895: vergl. auch Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 131.

schon der Schleifstein durch ein Elektrolysierbad ersetzt, in welchem die zu bearbeitenden Gegenstände als Anoden fungieren, um so elektrolytisch auf die gewünschte Stärke reduziert zu werden. Bei dem vorliegenden Verfahren handelt es sich um die Bearbeitung von Gegenständen von gleichmässig oder ungleichmässig abnehmenden Dimensionen. Man erreicht die gewünschte Materialabnahme durch Heben und Senken des Flüssigkeitsspiegels des Elektrolyten oder durch entsprechendes Eintauchen und Wiederheben der zu bearbeitenden Gegenstände, von denen folgende genannt sind: Ahlen, Nadeln, Instrumente für chirurgische Zwecke, Angelgeräte, Schirmrippen,

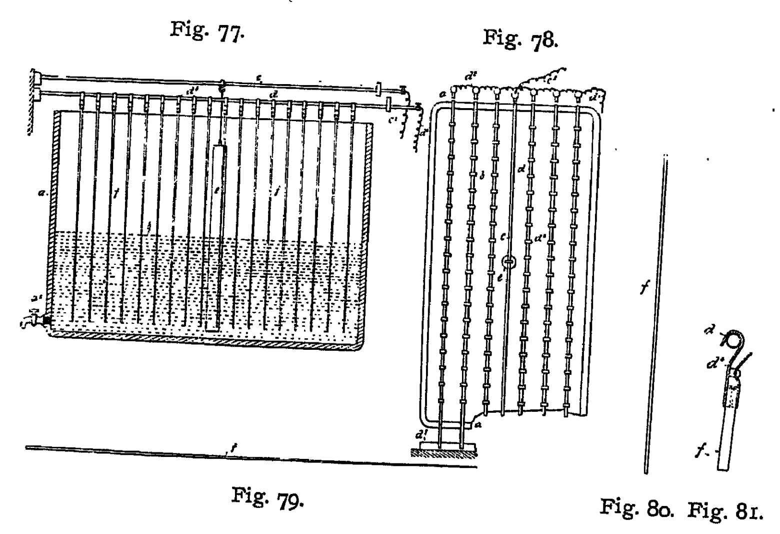


Fig. 77. Fig. 78. Fig. 79. Fig. 80. Fig. 81.

Rappiere, Schwerter, Drahtspeichen für Fahrräder, Gabeln u. s. f. Die Patentschrift giebt folgende Apparate zur Ausführung dieses Verfahrens an:

Ausführungsformen. Fig. 77 veranschaulicht das Verfahren bei der Behandlung einer Reihe von Drahtstangen, die dadurch eine verjüngte Gestalt erhalten, dass sie allmählich aus der Lösung herausgezogen werden. Fig. 78 ist die Oberansicht der Einrichtung nach Fig. 77.

Fig. 79 zeigt in grösserem Massstabe eine nach dem Verfahren hergestellte verjüngte Metallstange. Fig. 80 eine Stange vor der Behandlung im Massstabe der Fig. 79.

Fig. 81 ist eine Schnittdarstellung in grösserem Massstabe einer Einspannvorrichtung für das eine Stangenende.

Apparate. *a* ist ein Behälter, welcher den Elektrolyten oder die Lösungsflüssigkeit *b* enthält, der erforderlichenfalls metallisches Zink zugesetzt

wird, und a_1 ist ein Ablasshahn für die Lösung. *c* und *d* sind an einem Stromerzeuger angeschlossene Stromleiter, die Leitungsstücke $c_1 d_1$ vermitteln die Verbindung von *c* und *d* mit dem negativen, bezw. positiven Pol des Erzeugers, während die Leitungen d_2 die Stangen *d* verbinden, deren Enden auf Isolierstücken d_3 aufliegen. Auf den Stangen *d* stecken Halter d_4 zur Befestigung der oberen Enden der aufzuhängenden Stangen *f*, welche die Anoden bilden, während mit der negativen Stange *c*, die ebenfalls am Ende isoliert gestützt, ein Kohlenblock *e* in Verbindung gebracht ist, der die Kathode bildet;

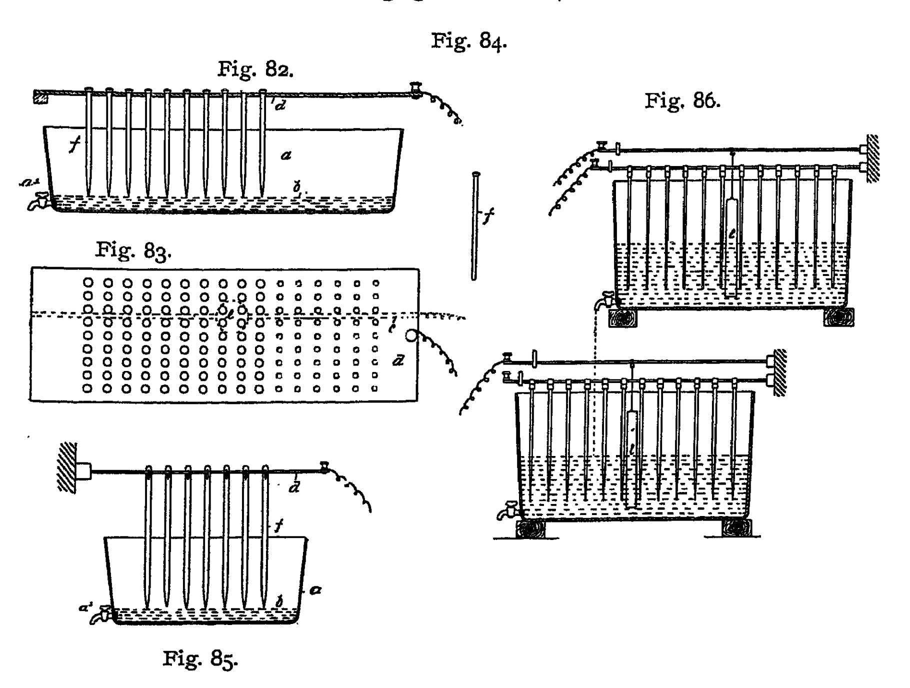


Fig. 82. Fig. 83. Fig. 84. Fig. 85. Fig. 86.

der elektrische Strom tritt danach in den Elektrolyten bei den Anodenstangen *e* und verlässt denselben bei der Kathode.

Durch das Eintauchen der Drähte oder Stangen aus Eisen in die zu lösende Flüssigkeit wird dieselbe mit Eisen gesättigt, was entweder ausgefällt oder durch die Elektrolyse auf die Kathode niedergeschlagen wird. Anstatt nur einen Kohlenblock als Kathode zu benutzen, kann eine Reihe solcher Blöcke Verwendung finden, die mit dem negativen Leiter des Systems in Verbindung gebracht werden.

Fig. 82 veranschaulicht die Erfindung in Anwendung zum Spitzen von Stiften, Nadeln und dergl.

Fig. 83 ist die Oberansicht von Fig. 82.

Fig. 84 zeigt einen Stift vor dem Spitzen.

Fig. 85 veranschaulicht, wie mit Öhren versehene Nadeln zwecks Spitzens nach dem Verfahren aufgehängt werden können.

a ist der Behälter, a^1 dessen Ablasshahn und *f* die durch allmähliches Entfernen aus der Lösung *b* in dem Behälter mit Spitzen zu versehenden Gegenstände. *d* ist der positive Leiter und

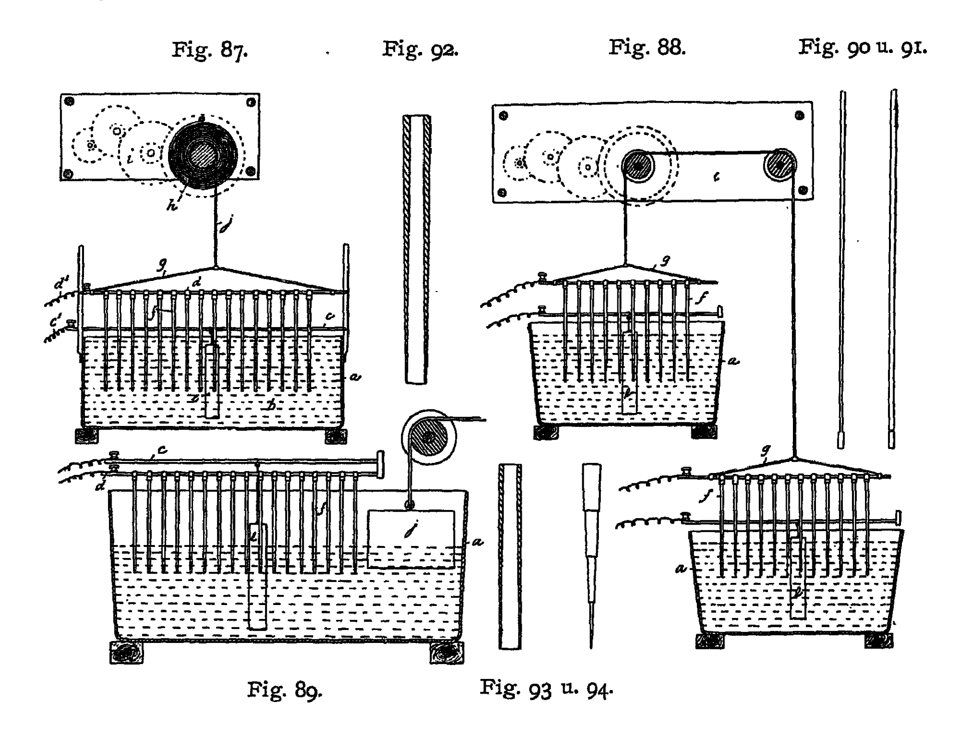


Fig. 87. Fig. 92. Fig. 88. Fig. 90 u. 91.

Fig. 89. Fig. 93 u. 94.

Träger für die Gegenstände, während *e* die Kathode bezeichnet, die an die Rückleitung *c* angehängt ist.

Fig. 86 veranschaulicht in schnittweiser Übersichtsdarstellung das Verfahren in gleichzeitiger Ausführung mit zwei Behältern derart, dass die lösende Flüssigkeit in dem einen Behälter allmählich sinkt und in dem anderen entsprechend steigt.

Fig. 87 zeigt eine Einrichtung, wonach die zu verjüngenden Gegenstände aus der Lösung herausgehoben werden, anstatt deren Flüssigkeitsstand zu ändern.

a ist der Behälter für die zu lösende Flüssigkeit, in welche der Kohlenblock *e* eingehängt ist, der die Kathode bildet und mit dem negativen Leiter *c*, bezw. der Zuleitung c^1 in Verbindung steht;

f sind die zu behandelnden Gegenstände, die an die positiven Stangen *d* des Rahmens *g* aufgehängt sind, der durch die Leitungen d^1 an den Stromerzeuger angeschlossen ist. Ein Heben und Senken des Rahmens wird durch eine Schnur *j* oder dergl. vermittelt, die an eine Scheibe *h* befestigt ist, deren Bewegung durch ein Uhr- oder ein anderes Laufwerk *i* genau geregelt werden kann.

Fig. 88 veranschaulicht ein Verfahren, welches sich gleichzeitig in zwei Behältern abspielt, wobei die Gegenstände wechselweise in den einen Behälter eintauchen und aus dem anderen ausgehoben werden.

a sind die Behälter, *g* die hoch- und niedergehenden Rahmen und *i* die Regelungsvorrichtung, *f* die an dem Rahmen befestigten, zu behandelnden Gegenstände; die Einrichtung ist durch die Verbindung der Rahmen derart, das beim Hochgehen des einen der andere in die Flüssigkeit eintaucht.

Fig. 89 stellt eine weitere Ausführungsform des Apparates dar, bei welcher ein Wechsel des Flüssigkeitsstandes in dem Behälter durch einen steigenden oder fallenden Verdrängungskörper vermittelt wird. Die Bewegung dieses Verdrängungskörpers *j* wird durch ein Uhrwerk oder in anderer Weise geregelt und veranlasst ein entsprechendes Fallen oder Steigen des Flüssigkeitsspiegels, so dass die Gegenstände mehr oder weniger in die zu lösende Flüssigkeit eintauchen.

Fig. 90 zeigt eine sich verjüngende Schirmrippe oder Radspeiche mit stehengelassener Verstärkung am Ende, zur Bildung eines Kopfes oder für andere Zwecke.

Fig. 91 veranschaulicht das Werkstück für diese Rippe oder Speiche mit dem Halseinschnitt an der Übergangsstelle des sich verjüngenden und stehenbleibenden stärkeren Teiles.

Fig. 92 zeigt ein Rohr, dessen Innen- und Aussenseite nach dem Verfahren verjüngt ist.

Fig. 93 stellt ein Rohr dar, das nur innen verjüngt ist.

Fig. 94 endlich zeigt eine absatzweise verjüngte Stange, bei welcher die Absätze dadurch erzeugt werden, dass die lösende Flüssigkeit absatzweise abgelassen, bezw. steigen gelassen wird, oder die Senk- und Hebebewegungen der Gegenstände in Ansätzen erfolgt.

Die Elektrogravüre Josef Rieders[1]).

inleitung. Wie schon die Bezeichnung andeutet, ist die Elektrogravüre ein Verfahren, das die Arbeit des Graveurs ersetzt, indem es den elektrischen Strom zu Hilfe nimmt. Vor allem handelt es sich hierbei um Gravierungen in Metall, und von diesen hauptsächlich um Eisen und Stahl. Es sei mir gestattet, auf die Metallgravierung näher einzugehen, damit die späteren Ausführungen leichter verständlich werden.

Man unterscheidet drei Arten der Metallgravierung. Die älteste Verwendung dieser Arbeit befasste sich, wie oben angedeutet, damit, Gebrauchsgegenstände zu verzieren, um ihren Handelswert zu erhöhen. Diese, Originale schaffende Anwendung des Gravierens war für die frühere Zeit ausschlaggebend. Die zweite Abteilung von Arbeiten der Gravur befasst sich mit der Verfeinerung von Reliefen, welche durch Guss hergestellt werden, wir nennen diese Arbeit Ciselieren, den ausführenden Künstler „Ciseleur".

Die dritte Gruppe schliesslich befasst sich mit der Herstellung von Druckplatten, die wir als Kupfer- und Stahlstiche kennen. Während auf den soeben besprochenen Gebieten des Graviergewerbes die Elektrogravüre nicht berufen zu sein scheint, epochemachend einzugreifen, dürfte sie ein schätzenswertes Hilfsmittel in dem Teile der Gravierkunst werden, der sich damit befasst, Werkzeuge zu schaffen, um damit Gegenstände durch Pressung zu erzeugen, oder fertige Objekte durch Druck und Pressung zu verzieren. Die Elektrogravüre ist aus dem Grunde für diesen Teil des Graviergewerbes von Bedeutung, weil sie die teure Handarbeit ersetzt, welche Prägestempel und Formen aus dem rohen Stahlstück herausarbeiten musste.

Seit langem erhoffte die Gravierkunst in der Elektrotechnik eine Wissenschaft, der es gelingen werde, die Arbeiten, die den

---

1) Elektrochemische Zeitschr. 1, 1900; Dr. G. Langbein, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 139; 6, 328; D. R.-P. 124529 vom 20. Februar 1900; Zusatz zum D. R.-P. 95081 vom 7. Februar 1897.

Graveur vom Künstler zum Lohnarbeiter herabsetzte, in rationeller Weise durchzuführen. Die Arbeiten Jakobis auf dem Gebiete der Kupfergalvanoplastik erweckten allgemein die Hoffnung, dass die weitere Verfolgung derselben ein günstiges Resultat auch für den Graveur zeitigen werde. Allein bis heute ist es noch nicht rationell durchführbar gewesen, elektrolytische Stahlniederschläge von einer Beschaffenheit herzustellen, welche, in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften des gewöhnlichen Stahles, diesem gleichkäme, ganz abgesehen davon, dass die Herstellung derartig dicker Eisenniederschläge, wie sie die Prägungen verlangen, enorm viel Zeit beansprucht. Sollte aber die Galvanoplastik in die Präge-Industrie Eingang finden, so könnte es nur in Form der Stahlgalvanoplastik sein. Aber dem galvanischen Eisenniederschlag fehlt die Zähigkeit, trotzdem seine Härte der des Stahles annähernd gleichkommt; es fehlt dem elektrolytischen Eisenniederschlag der Kohlenstoff, der bekanntlich das Eisen als Stahl charakterisiert.

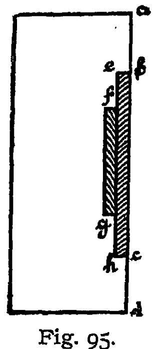


Fig. 95.

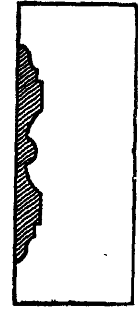


Fig. 96.

Elektrolytische Gravierung mit teilweisem Abdecken.

Verliert nun die Möglichkeit, dass durch den elektrolytischen Niederschlag die Prägetechnik unterstützt werden könne, an Halt, so lag in der elektrolytischen Gravierung eine Möglichkeit vor, auf elektrolytischem Wege die Herstellung von Prägestempeln zu erreichen. Die oben beschriebene Ätzmethode war nur in ganz seltenen Fällen für die Präge-Industrie verwertbar. Stellen wir uns z. B. in Fig. 95 eine Eisenplatte im Schnitt gesehen vor und denken wir uns daran die Flächen *ab* und *cd* gedeckt, so werden wir die schraffiert dargestellte Ätzung *bc* erhalten. Decken wir nachträglich die Flächen *bef* und *chg*, so erhalten wir die zweite Ätzung *fg*, also zusammen die Form *befghc*. Dieses Verfahren wird praktisch beispielsweise bei der Herstellung von geätzten Clichés verwendet. Betrachten wir die Fig. 96, in welcher durch Schraffierung eine Ätzung in bestimmter Form vorgeschrieben ist, und stellen wir uns die Frage, ob diese Form nach dem System der mehrmaligen Abdeckung zu erreichen ist, so können wir verschiedener Ansicht sein; aber keinesfalls ist das Verfahren für derartige Reliefätzungen von grossem Vorteil, denn es wäre nur möglich, durch Abdeckung in sehr kurzen Zwischenräumen diese Form annähernd zu erreichen. Die runden Partieen werden nur stufenweise verlaufen und müssten von Hand

nachgraviert werden; der die Ätzung Ausführende müsste förmlich ein Künstler im Abdecken sein.

s Elektro-
ravüre-
rfahren.

Ich gehe nun zum Elektrogravüre-Verfahren selbst über, wobei derartige Abdeckungen vollkommen umgangen sind. Das Verfahren ist nach dem Grundsatze ausgebildet, dass es für den zu erreichenden Zweck vollkommen gleichgültig ist, ob die nicht zur Ätzung gelangenden Stellen abgedeckt werden, oder ob die jeweilig zur Ätzung kommenden Stellen mit dem Ätzbad in Berührung treten. Der Erfinder lässt also die Luftschicht die Isolation besorgen und erreicht diesen Zweck dadurch, dass er durch Vermittelung eines porösen Körpers eine Flüssigkeitsoberfläche schuf, welche durch successives Verschieben nach und nach mit dem Metall in Berührung trat, bis das umgekehrte Relief mit dem Metall gänzlich in Kontakt getreten ist.

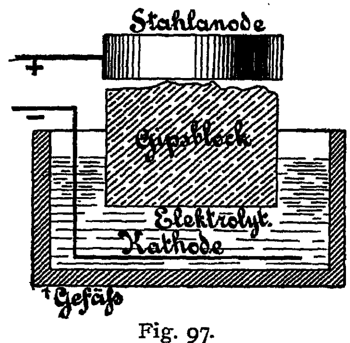


Fig. 97.

Betrachten wir uns Fig. 97, so wird dies sofort klar.

Das Gefäss ist mit Chlorammonium-Lösung gefüllt, was als Elektrolyt anzusehen ist. Der abgebildete Gipsblock hat in der darüber angeordneten Stahlanode die Gravierung vorzunehmen. Die Kathode, die der Erfinder als Drahtspirale gedacht wünscht, ist unter dem Gipsblock angebracht. Sobald sich der Gipsblock mit Elektrolyt getränkt hat, entspricht die obere Fläche desselben thatsächlich einer reliefierten Elektrolytoberfläche, welche nun der Stahlanode gegenüber ätzend wirkt, anderseits sieht man, dass die Gipsoberfläche als ein starrer Körper verhindert, dass durch den Druck der Stahlplatte eine Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche eintreten kann, und es werden deshalb Flüssigkeit und Stahloberfläche nur an den höchsten Stellen des Reliefs miteinander in Berührung kommen können. Wird nun der Stromkreis geschlossen, so werden die Chlorionen Eisen lösen, welches als Eisenchlorid in die Poren des Gipses eindringt. Durch die Schwere der Stahlanode sinkt der Gipsblock, resp. die Stahlanode in die Unterlage, sobald sich ein nennenswertes Stück des Stahles gelöst hat, und zwar so lange, bis die ganze reliefierte Gipsfläche mit der Stahlanode in Kontakt getreten ist.

rsten
uche.

Bei seinen ersten Versuchen mit dieser Anordnung verwendete Rieder eine 3 mm starke Stahlplatte, als Elektrolyt eine zehn-

prozentige Chlorammonium-Lösung. Die Spannung der Stromquelle betrug 2 Volt. Der Mangel dieser Anordnung war aber der, dass sich das Fortschreiten des Ätzprozesses nicht verfolgen liess, da beim Abheben und erneuten Auflegen der Stahlplatte die Auflagestellen verändert worden wären.

Daher war man auf die Schätzung angewiesen. Nach etwa einstündiger Arbeit zeigte sich an der Stahlanode beim Abheben ein schwarzer Brei, nach dessen Entfernung mit einiger Phantasie das Relief der abgeformten Münze zu erkennen war. Es handelte sich also darum, eine Vorrichtung zu schaffen, welche gestattet, Modell- und Stahlanoden während des Prozesses zu trennen, um die Anode reinigen zu können. Ein einfaches Modell hierfür zeigte bereits, dass dadurch Resultate wesentlich verbessert werden konnten, und stellte Rieder folgende Grundsätze für die Elektrogravure fest:

Rieders Grundsätze für die Elektrogravüre.

1. Der in jedem Stahl enthaltene Kohlenstoff, eventuell auch andere, elektrolytisch unlösbare Beimengungen müssen von Zeit zu Zeit mechanisch von der Platte entfernt werden, da sie sich als Pulver zwischen Modell und Platte legen, wodurch ein genaues Arbeiten unmöglich würde. Die Zeit, innerhalb welcher dieses zu geschehen hat, ist sehr von dem Kohlenstoffgehalt des zu ätzenden Stahles abhängig.

2. An der Oberfläche des Gipsmodelles wird das Chlor, welches ja einzig für die Ätzung von Wert ist, schneller verbraucht. Da aber die Diffusion des durch die Poren festgehaltenen Elektrolyten eine vielfach kleinere ist, als bei freier Flüssigkeit, so bleibt die Nachfuhr unzersetzter Chlorammonium-Lösung hinter dem Verbrauch weit zurück. Auch dieser Umstand verlangt ein zeitweises Abnehmen der Stahlplatte, und die Zeit, innerhalb welcher dieses mit Berücksichtigung obiger Verhältnisse zu geschehen hat, ist von der im Verhältnis zur Ätzfläche angewendeten Stromstärke abhängig. Man wird nun aber die Stromdichte, mit Rücksicht auf die Schnelligkeit im Arbeiten, so hoch als möglich wählen, und unter Berücksichtigung dieses Punktes ergab sich, dass 20 Sekunden für die einzelnen Arbeitsperioden nicht überschritten werden konnten.

Verhalten der Stahlanoden.

Die oben angeführte schwarze Masse, welche sich bei der Ätzung an der Stahlanode festlegt, ist nicht bloss Kohlenstoff, sondern, der Hauptsache nach, Eisenoxydul. Es zeigte sich, dass, sobald das Chlor an der Modelloberfläche aufgebraucht war, keine Elektrolyse des Chlorammoniums mehr stattfindet, sondern einer Wasserzersetzung Platz macht. Der Sauerstoff, der sich hierbei an der Anode bildet, geht mit dem Eisen diese unlösliche Verbindung

ein, welche sich an die Stahlanode anlegt und die Ätzung stört. Weiter zeigte sich, dass die Gasentwicklung an der Anode aus dem Ätz-Zwischenraum Flüssigkeit verdrängte, wodurch Unregelmässigkeiten in der Ätzung verursacht werden.

Der Gips für die Abgüsse.

Viel Schwierigkeiten bereitete, nach Mitteilung Rieders, das Auffinden einer geeigneten Komposition für den die Flüssigkeit aufsaugenden Modellabdruck. Anfänglich wurde Alabastergips verwendet, der jedoch den grossen Übelstand aufwies, dass das Material, welches mit dem Elektrolyt getränkt war, ausserordentlich leicht schadhaft wurde, sobald man die Anode auflegte. Ein Ersatz für Gips zu finden, war ebenfalls schwer möglich, da die anderen erhärtenden Materiale nicht die Porosität aufwiesen, die dem Gips eigen ist und ihn für den Aufsaugeprozess geeignet macht. Rieder stellte viele Versuche an, durch Veränderung der Mischungsverhältnisse von Wasser und Gips diejenige Zusammensetzung zu finden, welche haltbare und dennoch poröse Modellabdrücke zulässt. Ein anderer Weg schien der zu sein, mehrere gleiche Modelle zu verwenden, die gegeneinander ausgetauscht werden, sobald das vorhergehende schadhaft wurde. Doch zeigte sich, dass es besondere Schwierigkeiten bereitete, die Modelle immer wieder auf den gleichen Platz zu bringen. Es gelang dies schliesslich durch eine besondere Giessvorrichtung, welche in Gemeinschaft mit den zu einem günstigen Resultat abgeschlossenen Versuchen über Gipsmischungen befriedigende Arbeiten ergab.

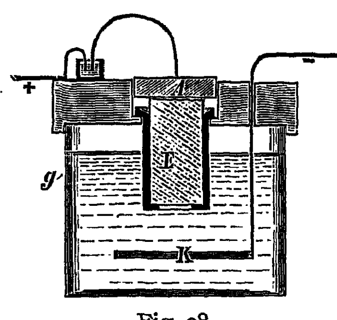


Fig. 98.

Maschinelle Ausgestaltung des Verfahrens.

Was den maschinellen Teil des Verfahrens anbelangt, so diene Fig. 98 zur näheren Erklärung:

g ist ein Glasgefäss mit einem Deckel *d*, ein Ausschnitt darin nimmt das Gipsmodell *E* auf, welches von einer Kautschukhülse *C* umgeben ist. Für die spätere Konstruktion der Elektrogravüre-Maschine mag es interessant sein, hier zu bemerken, in welcher Weise bei diesen Modellen die Auswechselung des Gipsblockes ermöglicht wurde. Es wurden mehrere Hülsen *c* hergestellt, in welche mit Hilfe einer besonderen Vorrichtung die gleichen Modelle hineingegossen wurden, so dass sie in der Hülse in der genau gleichen Lage befestigt waren, weshalb eine Marke an der Hülse angebracht wurde.

Die zu ätzende Anode ist in A dargestellt. Dieses war ein genau kreisrund abgedrehtes Stahlplättchen, welches durch einen eingeschlagenen Stift (in der Figur nicht sichtbar) an der seitlichen Drehung gehindert war. Die Anode passte genau in die Ausnehmung des Deckels d.

Es musste nun der Apparat in eine automatisch wirkende Maschine umgewandelt werden, und hat sich in dieser Beziehung

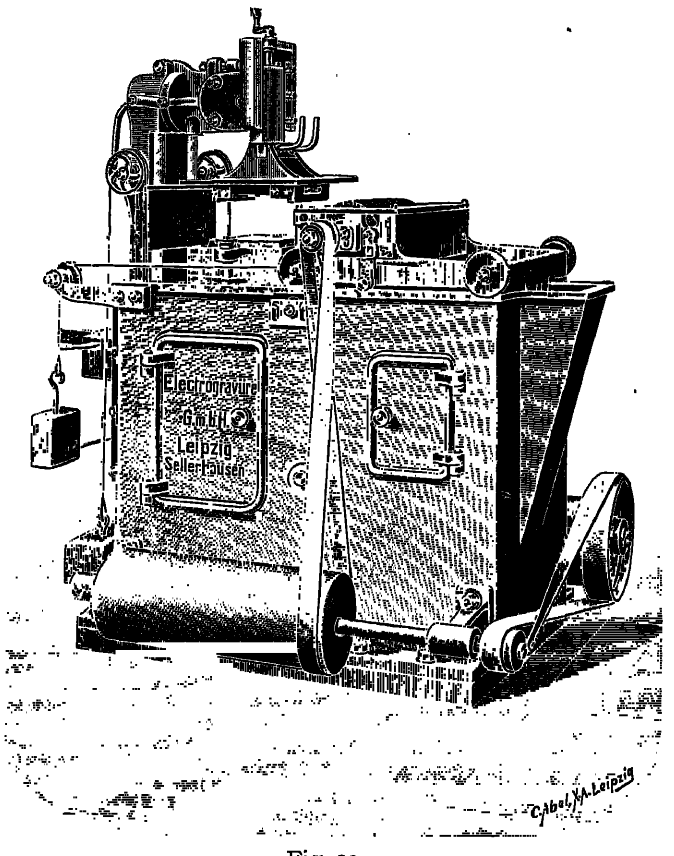


Fig. 99.

die Firma Dr. G. Langbein & Co. in Leipzig bemüht. Die Maschine ist in Fig. 99 zur Abbildung gebracht. Die Beschreibung ist kurz folgende: Die Gipsmodelle werden mit zwei Konusscheiben in einem Gusseisenrahmen auf einem vertikal beweglichen Tisch befestigt, welch letzterer durch einen Excenter bewegt wird. Über diesen Tisch ist die Einspannplatte für die zu ätzende Stahlanode angebracht. Die Einspannplatte ist ebenfalls verstellbar und kann

Beschreibung der Maschine.

durch eine eigene Vorrichtung genau parallel zum Modell eingestellt werden. Ein Wagen mit einer rotierenden Bürste (ersterer ebenfalls durch einen Exzenter betrieben) besorgt die Reinigung der Stahlplatte; dabei erhält die Bürste Wasser durch ein gelochtes Rohr, und wird ausserdem eine Schwammwalze über das Modell geführt, die den Zweck hat, letzteres anzusäuern.

'irkungs- eise der ;aschine.

Die Maschine wirkt nun folgendermassen: Das Modell wird durch den beweglichen Tisch an die zu ätzende Platte möglichst ohne Stoss und elastisch angelegt; nach 15 Sekunden langer Berührung von Platte und Modell erfolgt die Abhebung des Modelles, worauf der Reinigungsprozess durch Bürsten u. s. w. eintritt. Sobald der Reinigungswagen zurückgeht, legt sich das Modell wieder an die Stahlplatte, und der Vorgang wiederholt sich.

Zu jeder Elektrogravüre-Maschine gehört eine Modell-Giessvorrichtung, bei welcher die Rahmen der Maschine zur Verwendung kommen.

Die ›triebs- ynamo.

Die Klemmenspannung der Betriebsdynamo ist 12 bis 15 Volt, und beträgt die Stromstärke bei einer Plattenausmessung von 200 mal 300 mm etwa 50 Ampère, wenn die ganze Fläche des Gipsmodelles mit der Stahlplatte in Berührung getreten ist. Eine solche Elektrogravüre-Anlage ist auf der Pariser Weltausstellung 1900 ausgestellt gewesen.

er der :ung.

Die Ätzung erfolgt der Tiefe nach proportional der Zeit, und zwar gilt als Norm, dass eine Ätzung von 1 mm je nach der Feinheit des Modelles 4 bis 5 Stunden Zeit beansprucht. Die beschriebene Reinigung kann eventuell unter Zuhilfenahme eines Luftkompressors geschehen. Berücksichtigt man die Ätzdauer von 12 Sekunden, so müssen, um 1 mm Tiefe zu ätzen, etwa 600 bis 800 Ätzperioden stattfinden.

nt- iche ₹.-P. vom 'uar 7.

Rieder hat sein Verfahren durch folgende Patentansprüche schützen lassen.

1. Verfahren zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege derart, dass das Negativ der Form in eine poröse Masse, wie Gips, Thon und dergl., gegossen oder geschnitten wird, der nachzubildende Gegenstand als Anode behandelt und mit sanftem Druck an die Formseite der mit einem geeigneten Elektrolyten getränkten Form angelegt und letztere mit einer Kathode verbunden wird.

2. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem das Negativ der nachgebildeten

Form zeigenden porösen Block, welcher mit der Bildseite die zu bearbeitende Anode mit sanftem Druck berührt und mit dem Elektrolyten getränkt ist, wobei der Block in eine Schutzhülle eingeschlossen und die Lage der Anode durch Führungen gesichert sein kann.

Patentanspruch zu D. R.-P. 124529 vom 20. Februar 1900 (Zusatz zu Patent Nr. 95081)

1. Eine Ausführungsform [1]) der Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen auf elektrolytischem Wege nach Patent Nr. 95081, dadurch gekennzeichnet, dass das Negativ (*e*) auf den heb- und senkbaren Tisch (*t*) derart angeordnet ist, dass bei der tiefsten Stellung des Tisches zwischen Negativ und Anode (*a*) in bekannter Weise ein mit einer Reinigungsbürste für die Anode versehener Schlitten (*s*) hindurchgeführt werden kann, welcher mittels einer Anfeuchtungswalze (*w*) dem Negativ frischen Elektrolyt zuführt, zu dem Zweck, die durch den Ätzprozess auf der Oberfläche des Negativs bewirkte Alkalisierung des Elektrolyten aufzuheben.

2. Eine Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Negativ mittels eines Hebels (*c*), dem Fortschreiten der Ätzung entsprechend, selbstthätig nachgedrückt wird.

Fabrikation der Elektrogravüre-Maschinen.

Die Herstellung der Elektrogravüre-Maschinen wird von der „Elektrogravüre G. m. b. H. in Leipzig" ausgeführt, und entnehme ich dem Spezialkatalog dieser Firma nachstehende Zusammenstellung der Maschinen, deren Leistungsfähigkeiten und Preise:

Maschine Nr.	Gravürefläche mm	Zur Ätzung erforderlich Volts	Ampère	Kraftbedarf total etwa PS.	Preis der kompletten Anlage Mk.
E_0	50 × 50	15	2—3	0,40	2500
E_1	120 × 150	15	15	1,00	4500
E_2	200 × 300	15	30	1,35	7000
E_3	350 × 450	15	60	2,50	—

Der Luftkompressor kommt nur dann in Verwendung, wenn Gravüren über 3 mm ausgeführt werden sollen. Bei kleineren Tiefen genügt die Reinigung mittels der oben angegebenen Bürste und Schwammwalze. Die in obiger Zusammenstellung angeführten Preise verstehen sich inklusive Luftkompressor, ebenso die Angabe des Kraftbedarfes. Wird der Luftkompressor nicht verwendet, so ermässigt sich Preis und Kraftbedarf wie folgt.

1) Siehe die Patentschrift und die darin angeführte Zeichnung.

Für Maschine	E_1,	E_2,	E_3,
ermässigt sich der Preis um	400,	500,	600 Mk.,
die Kraft um	0,5,	0,75,	1,0 PS.,

In den obigen Preisen für diese Anlagen sind die Preise der Dynamomaschinen nicht einbezogen, hingegen ist die Licenz für das Deutsche Reichs-Patent einbegriffen, gleichzeitig berechtigend zur

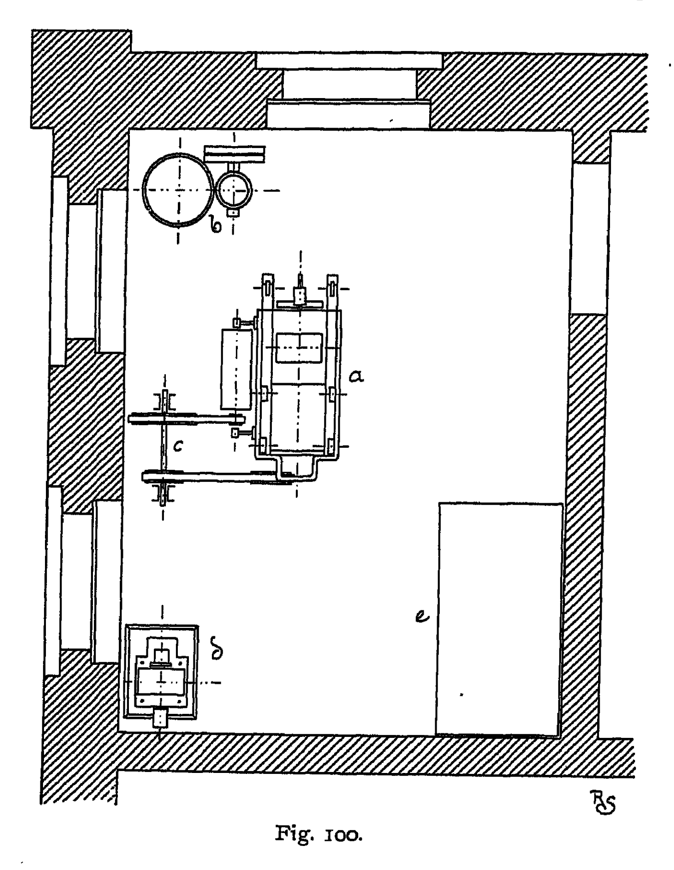


Fig. 100.

Arbeit auf der betreffenden gekauften Maschine während der ganzen Patentdauer.

Neben-apparate. Bedingung für die Ausführung der Elektrogravüre ist das Vorhandensein eines Originalmodelles aus Gips, Wachs, Holz u. s. w., von dem die für das Elektrogravüre-Verfahren erforderlichen Gipsmodelle in mehreren Exemplaren reproduziert werden. Zu diesem Zwecke dienen in der kompletten Anlage folgende Nebenapparate:

Zwei Giessvorrichtungen mit 20 Rahmen; ein Trockenofen zum Trocknen der Gipsmodelle, für Spiritus-, Petroleum- oder Gasheizung eingerichtet.

Anlage einer Elektro-gravüre-Einrichtung

In Fig. 100 ist der Situationsplan für die Aufstellung einer Elektrogravüre-Anlage E_2 dargestellt. Eine solche Anlage ist in dem Silberwarenhaus Fabergé in Moskau installiert worden.

Herstellungskosten von Prägestempeln.

Was die Herstellungskosten fertiger Elektrogravüren betrifft, so hängen diese von der verlangten Tiefe der Ätzung und der Ausmessung der Modelle ab. Ausserdem handelt es sich darum, ob die Ätzungen nachgraviert werden müssen oder ob sie in dem Zustande, wie sie von der Maschine kommen, bereits für den Bedarf geeignet erscheinen.

Rentabilität

Zur annähernden Orientierung über die Rentabilität einer Elektrogravüre-Anlage wird nachstehende Berechnung des Verfassers genügen.

Es seien mit einer Anlage der Maschinengrösse E_2 etwa zehn gleiche Prägestempel zu erzeugen, welche eine maximale Tiefe von 2 mm aufweisen. Diese sollen ganz feine Arbeit vorstellen, die, wenn sie von Hand erzeugt werden, pro Stück etwa 150 Mk. kosten.

Zur Anschaffung kämen:

Eine Elektrogravüre-Maschine E_2 für eine maximale Gravierfläche von 200×300 mm, inklusive Luftkompressor	7000 Mk.,
Eine Dynamomaschine von 30 Ampère bei 15 Volts, inklusive Nebenschluss-Regulator, Ampèremesser, Voltmesser und Ausschalter	500 „
Transmissionen, Riemen, sonstige kleine Einrichtungsgegenstände	500 „
Summe des Anlagekapitals	8000 Mk.

Herstellungskosten der zehn Prägestempel.

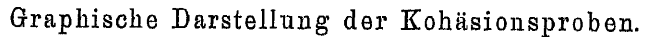
Kraft für 10 Tage à 10 Stunden; bei 1,5 PS. = 150 PS./St. à 6 Pfg. pro Stunde und Pferdestärke	9,00 Mk.,
Ein Graveur zum Nacharbeiten der Stempel à 6 Mk. pro Tag	60,00 „
Arbeitslohn für zehn Tage: ein Former, ein Maschinist	85,00 „
Stahl etwa 150 kg, pro 100 kg 80 Mk.	140,00 „
10 Prozent Amortisation des Anlagekapitals, bezogen auf zehn Tage	26,66 „
5 Prozent Verzinsung desselben Kapitales	13,33 „
Regie, 50 Prozent des Tagelohnes	42,50 „
Herstellungskosten der zehn Stempel	376,49 Mk.

Rentabilitäts-Berechnung.

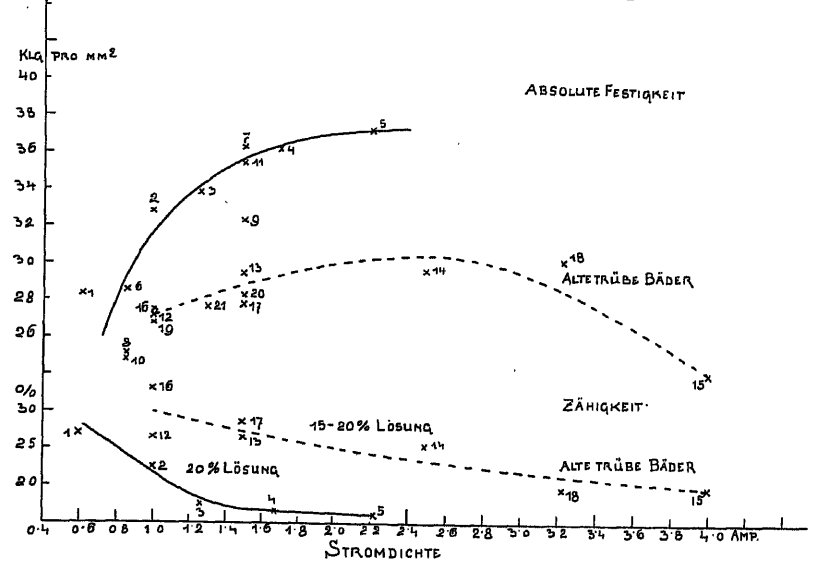
Wert der Produktion (pro Tag ein Stempel in den Dimensionen 200 × 300 mm) pro Jahr à 300 Arbeitstage = 150 × 300 mm	45000,00 Mk.
Hiervon ab die Herstellungskosten für 300 Prägestempel analog obiger Berechnung	11294,70 „
bleiben als jährlicher Reingewinn	33705,30 Mk.

Dies entspricht einer Dividende von 420 Proz.

Selbstverständlich können diese Zahlen keinen Anspruch auf Wahrheit machen, da es ja sehr darauf ankommt, was für Arbeiten auf der Elektrogravüre-Maschine ausgeführt werden. Der Reingewinn muss sinken, wenn solche Arbeiten herzustellen sind, die von Hand einfach und billig in bereits präziser Ausführung herzustellen sind. Mit zunehmender Feinheit der Ausführungsform wächst aber der Preis, falls die Stempel von Hand graviert werden, und wächst dann die Rentabilität einer Elektrogravüre-Anlage, wenn sie solche feinere Arbeiten ausführt.



Graphische Darstellung der Kohäsionsproben.



Die Nummern an den Kurven bezeichnen die Versuchsnummern nach Tabelle I.

Anhang.

Tabelle I.

Kohäsionsproben von galvanoplastisch hergestellten Kupferdruckplatten.

Nummer des Versuches	Zusammensetzung des Bades $CuSO_4$ (%)	Zusammensetzung des Bades H_2SO_4 (%)	Stromdichte in Ampère per qdm.	Richtung, nach welcher die Lamellen entnommen wurden	Abmessungen der Lamelle vor der Belastung: Breite	Abmessungen der Lamelle vor der Belastung: Dicke	Abmessungen der Lamelle vor der Belastung: Länge des in Betracht gezogenen Teiles	Absolute Festigkeit (kg per qdm)	Elasticitätsgrenze I. (kg per qdm)	Elasticitätsgrenze II. (kg per qdm)	Elastische Streckung an der Elasticitätsgrenze I. (%)	Elastische Streckung an der Elasticitätsgrenze II. (%)	Verbliebene Streckung nach dem Reissen (%)	Kleinster Querschnitt nach dem Reissen, der ursprüngliche Querschnitt = 1	Härte, Kerbenlänge, erzeugt mit 0,612 kg Fallgewicht von 50 mm Höhe (mm)	Härte, Kerbenlänge, erzeugt mit 0,612 kg Fallgewicht von 100 mm Höhe (mm)	Anmerkung
	20	4	0,61	↕	50	0,71	150	2838	739,5	950,5	0,062	0,082	27,0^5	0,607	6,6	7,9	frisch angesetzt, klare Bäder
2			1,00			0,74		3270	845	1080,5	0,070	0,090^5	22,5^5	0,677	6,2	7,5	
3			1,25			0,74		3378	776,5	1047	0,067	0,093	17.6	0,643	6	7,2	
4			1,67			0,80		3605,5	625,5	938,5	0,051	0,080	16,5	0,619	6,2	7,5	
5			2,22			0,73		3724,5	754	925	0.056	0,073	16	0,643	5,7	6,9	
6	17	7	0,85			0,79^5		2855	692,5	880,5	0,050	0,070	30,9	0,596	6.4	7,9	
7			1,50			0,75		3619,5	566,5	733	0,041	0,055^5	27,5^5	0,622	6,6	7.9	
8	14	7	0,85			0.84		2517	714	833	0,056	0,064	14,9^5	0,836	6,7	8,2	
9			1.50			0,86		3238	552	843	0.042^5	0,072^5	20,2	0,533^5	5,9	7,3	
10	10	7	0.85			0,84		2500	714	952	0,053	0,075^5	6,1	0,889	6,7	8	
11			1,50			0,84^5		3532	710	975	0,058	0,085^5	10,3	0,752	5,9	7	alte, durch lange Zeit im Gebrauch gestandene Bäder
12	20	4	1,00			0,86^5		2715	520	866,5	0,043	0,076	26,4	0,642^5	7	8,1	
12			1,00	↔		0,801		2440,5	482	748,5	0,044	0,064	5,7	0,807^5	6,8	8,1	
13			1,50			1,227		2941	509	855.5	0,046	0,080	26,4	0,541^5	6,8	8,1	
14			2.50			0,847^5		2949,5	472	678,5	0,036^5	0,059	25,1	0,667^5	7,1	8,4	
15			4,00			1,64		2404,5	489	716,5	0,044	0,068	19,4^5	0.663^5	6,7	7,9	
16	15	3	1,00			1,12^5		2738	444	664,5	0,037	0,058^5	33,0^5	0,520^5	7,1	8,4	
17			1,50			1,012		2795,5	517,5	727,5	0,043^5	0,064^5	28,5^5	0,560^5	6.9	8	
18			3,23			0,42		3013	513	820	0,035	0.063	19,4	0,685	6,7	7,9	
19	10	2	1,00	↕		0,69		2674	464	753	0,036^5	0,062^5	31,5	0,486^5	6,6	7,7	
20			1.50			0,598		2803,5	401,5	772	0,027^5	0,061^5	17,2^5	0,762^5	6,6	7.8	
21	5	1	1,30			0,60^5		2760,5	364	596	0,023	0,041^5	19,7^5	0,720^5	7	8,2	Maximalstromstärke bei einem fünfprozentigen Bade
22	20	4	1,00			1,03		2805,5	583	849,5	0,052	0,077	12,5	0,827	7	8,1	Zusatz von sechsprozentigem Zinkvitriol
23	Kalt gesättigt	0	0 25	↔		0,805		2540	571,5	961,5	0,042	0,080^5	1,8	0.971^5	6,5	7,8	Im Daniell-schen Trogapparat erzeugte Platte
23				↕		0,79^5		2534	503	981	0,041	0,085	1	0,987	6,6	7,8	
24	—	—	—	—		1,56		4230	733	921	0,049	0 ,054	1,5	0,442	6,7	7	Gewalzte und kalt gehämmerte Kupferstichplatte des Handels

Tabelle II.

Leitvermögen der Elektrolyte, welche bei der Herstellung von Metallgegenständen u. s. w. zur Verwendung gelangen[1]).

Die Tabelle bezieht sich auf eine Temperatur der Lösungen von 18 Grad C.

P = Gewichtsprozente des wasserfreien Elektrolyten in 100 Teilen der Lösung.

η = Anzahl Gramm-Äquivalente in Kubikcentimetern der Lösung; bei der Rechnung nach Gramm-Äquivalenten und Liter ist also $m = 1000\,\eta$ die Konzentration oder $v = \frac{1}{m}$ die Verdünnung.

S = spezifisches Gewicht der Lösung bei 18 Grad C., resp. 15 Grad C., bezogen auf Wasser von 4 Grad C.

$\varkappa_{18}$ = Leitvermögen in $\frac{1}{\Omega}$ cm bei 18 Grad C.

Der Temperaturkoëffizient giebt in Bruchteilen von $\varkappa_{18}$ die Änderung von $\varkappa$ auf + 1 Grad, und zwar die mittlere Änderung zwischen 18 und 26 Grad an.

Interpolierte Werte sind eingeklammert.

Elektrolyt	P %	$1000\,\eta$ (m:1/v)	$S\,t/_4$	$10^4\varkappa_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
$CuSO_4$	2,5	0,321	1,0246	109	0,0213
	5	0,658	1,0531	189	0,0216
	10	1,387	1,1073	320	0,0218
	15	2,194	1,1675	421	0,0231
	17,5	2,631	1,2003	458	0,0236
$ZnSO_4$	5	0,651	1,0509	191	0,0225
	10	1,371	1,1069	321	0,0223
	15	2,169	1,1675	415	0,0228
	(20)	3,053	1,2323	468	0,0241
	25	4,040	1,3045	480	0,0258
	(30)	5,124	1,3788	444	0,0273
$FeSO_4$	—	0,5	1,0344	154	0,0218
	—	1	1,0692	258	0,0218
	—	2	1,1375	390	0,0223
	—	3	1,2018	461	0,0231
	—	3,56	1,2359	470	0,0243
$NiSO_4$	—	0,5	1,0379	153	0,0231
	—	1	1,0759	254	0,0227
	—	2	1,1503	385	0,0241
	—	3	1,2219	452	0,0250
$AgNO_3$	5	0,307	1,0422	256	0,0218
	10	0,641	1,0893	476	0,0217
	(15)	1,006	1,1404	683	0,0215
	20	1,407	1,1958	872	0,0212
	(25)	1,847	1,2555	1058	0,0210
	(30)	2,332	1,3213	1239	0,0209
	(35)	2,872	1,3945	1406	0,0207
	40	3,477	1,4773	1565	0,0205
	(45)	4,158	1,5705	1716	0,0204
	(50)	4,926	1,6745	1856	0,0205
	(55)	5,791	1,7895	1984	0,0206
	60	6,764	1,9158	2101	0,0209

1) Die Zahlen sind grösstenteils aus dem Werk: Kohlrausch und Holborn, „Das Leitvermögen der Elektrolyte", 1898, entnommen.

Elektrolyt	P %	1000 η ($m:1/v$)	$S\,t/_4$	$10^4 \varkappa_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
Na_2SO_4	5	0,735	1,0450	409	0,0236
(Kohlrausch	10	1,536	1,0915	687	0,0249
8, 1879)	15	2,411	1,1426	886	0,0256
		0,5	1,0302	298	0,0241
(Klein 1886)		1	1,0602	508	0,0242
		2	1,1179	800	0,0250
	5	0,873	1,0510	263	0,0226
	10	1,836	1,1052	414	0,0241
$MgSO_4$	15	2,891	1,1602	480	0,0252
	(20)	4,054	1,2200	476	0,0269
	25	5,342	1,2861	415	0,0288
$(NH_4)_2SO_4$	5	0,778	1,0292	552	0,0215
Kohlrausch	10	1,601	1,0581	1010	0,0203
8, 1879)	20	3,377	1,1160	1779	0,0193
	30	5,322	1,1730	2292	0,0191
	31	5,528	1,1787	2321	0,0191
	5	0,948	1,0142	918	0,0198
	10	1,923	1,0289	1776	0,0186
NH_4Cl	15	2,924	1,0430	2586	0,0171
	20	3,952	1,0571	3365	0,0161
	25	5,003	1,0710	4025	0,0154
			$t = 15$		
KCN	3,25	0,506	1,0154	527	0,0207
	6,5	1,029	1,0316	1026	0,0193
H_2SO_4 (Kohlrausch 3, 1876)	5	1,053	1,0331	2085	0,0121
Äquiv. $= \frac{H_2SO_4}{2}$	10	2,176	1,0673	3915	0,0128
	15	3,376	1,1036	5432	0,0136
	20	4,655	1,1414	6527	0,0145
	25	6,019	1,1807	7171	0,0154
	30	7,468	1,2207	7388	0,0162
	35	9,011	1,2625	7243	0,0170
	40	10,649	1,3056	6800	0,0178
	(45)	12,396	1,3508	6146	0,0186
	50	14,258	1,3984	5405	0,0193
	(55)	16,248	1,4487	4576	0,0201
	60	18,375	1,5019	3726	0,0213
	65	20,177	1,5577	2905	0,0230
	70	23,047	1,6146	2157	0,0256
	75	25,592	1,6734	1522	0,0291
	80	28,25	1,7320	1105	0,0349
	85	30,90	1,7827	980	0,0365
	90	33,34	1,8167	1075	0,0320
	95	35,58	1,8368	1025	0,0279
H_3BO_3			$t = 18$		
(Bock 1887)	0,776	0,377	1,0029	0,022	0,0231 (für 18°)
Äquiv.	1,92	0,936	1,0073	0,11	0,0143 (für 18°)
$= \frac{H_3BO_3}{3}$	2,88	1,409	1,0109	0,21	0,0119 (für 18°)
	3,612	1,771	1,0131	0,31	0,0075 (für 18°)

Tabelle III.

Spezifischer Widerstand eines Flüssigkeitswürfels von 1 dm Seitenlänge in Ohm.

1000 η (*m*)	für H_2SO_4	für $CuSO_4$
0,001	277,0	1000,0
0,002	143,0	527,0
0,005	58,8	244,0
0,01	32,2	139,0
0,02	17,5	76,9
0,03	12,2	58,8
0,05	7,87	38,5
0,1	4,444	22,2
0,2	2,337	12,8
0,3	1,587	9,35
0,5	0,976	6,49
1,0	0,504	3,875
2,0	0,273	2,497
3,0	0,199	2,083
5,0	0,148	—
10,0	0,143	—

Tabelle IV.

Gewichte der Kupferniederschläge aus saurer Lösung.

Angewandte Stromdichte	Gewicht eines Quadratdecimeter Niederschlages in Gramm nach			
Amp/qdm	1 Stunde	2 Stunden	5 Stunden	10 Stunden
0,5	0,59	1,18	2,96	5,92
0,75	0,89	1,78	4,44	8,87
1,00	1,18	2,36	5,92	11,84
1,25	1,48	2,96	7,40	14,80
1,50	1,78	3,56	8,88	17,76
1,75	2,07	4,14	10,37	20,74
2,00	2,37	4,74	11,85	23,70
2,25	2,67	5,34	13,33	26,65
2,50	2,96	5,92	14,80	29,60
2,75	3,26	6,52	16,28	32,55
3,00	3,55	7,10	17,75	35,50
3,5	4,15	8,30	20,75	41,50
4,0	4,74	9,48	23,70	47,40
4,5	5,32	10,64	26,60	53,20
5,0	5,90	11,80	29,50	59,00
5,5	6,50	13,00	32,50	65,00
6,0	7,10	14,20	35,50	71,00
6,5	7,70	15,40	38,50	77,00
7,0	8,30	16,60	41,50	83,00
7,5	8,90	17,80	44,50	89,00
8,0	9,45	18,90	47,25	94,50
8,5	10,05	20,10	50,25	100,50
9,0	10,70	21,40	53,50	107,00
9,5	11,25	22,50	56,25	112,50
10,0	11,80	23,60	58,00	118,00

Tabelle V.

Stärkeverhältnisse der Kupferniederschläge.

Angewandte Stromdichte	Anzuwendende Stundenzahl für Niederschläge in der Stärke von										Stärke des Kupferniederschlages in 10 Stunden in Millimetern
	0,1 mm	0,2 mm	0,3 mm	0,4 mm	0,5 mm	0,6 mm	0,7 mm	0,8 mm	0,9 mm	1,0 mm	
0,5	15,1	30,2	45,3	60,4	75,5	90,6	105,7	120,8	135,9	151,0	0,0664
0,75	10,1	20,2	30,6	40,4	50,5	61,2	71,0	80,8	90,9	101,0	0,0995
1,00	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5	45,0	52,0	60,0	67,5	75,0	0,133
1,25	6,0	12,0	18,0	24,0	30,0	36,0	42,0	48,0	54,0	60,0	0,166
1,50	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	0,199
1,75	4,3	8,6	12,9	17,2	21,5	25,8	30,1	34,4	38,7	43,0	0,233
2,00	3,75	7,5	11,25	15,0	18,75	22,5	26,25	30,0	33,75	37,5	0,267
2,25	3,35	6,7	10,05	13,4	16,75	20,1	23,45	26,8	30,15	33,5	0,299
2,50	3,00	6,0	9,00	12,0	15,00	18,0	21,00	24,0	27,00	30,0	0,332
2,75	2,75	5,5	8,25	11,0	13,75	16,5	19,25	22,0	24,75	27,5	0,366
3,00	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0	0,399
3,5	2,15	4,3	6,45	8,6	10,75	12,9	15,5	17,2	19,35	21,5	0,466
4,0	1,88	3,76	5,64	7,52	9,4	11,28	13,16	15,04	16,92	18,75	0,534
4,5	1,65	3,3	4,95	6,6	8,25	9,9	11,55	13,2	14,85	16,5	0,598
5,0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,6	10,5	12,0	13,5	15,0	0,664
5,5	1,35	2,7	4,05	5,4	6,75	8,1	9,45	10,8	12,15	13,5	0,732
6,0	1,25	2,5	3,75	5,0	6,25	7,5	8,75	10,0	11,25	12,5	0,798
6,5	1,15	2,3	3,45	4,6	5,75	6,9	8,05	9,2	10,35	11,5	0,864
7,0	1,08	2,16	3,24	4,32	5,4	6,48	7,56	8,62	9,72	10,75	0,930
7,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	1,000
8,0	0,93	1,86	2,79	3,72	4,6	5,58	6,51	7,44	8,32	9,33	1,065
8,5	0,88	1,76	2,64	3,52	4,4	5,28	6,16	7,04	7,92	8,83	1,126
9,0	0,83	1,66	2,49	3,32	4,15	4,98	5,81	6,64	7,72	8,33	1,200
9,5	0,79	1,58	2,37	3,16	3,9	4,74	5,53	6,32	7,06	7,92	1,260
10,0	0,75	1,50	2,25	3,0	3,75	4,50	5,25	6,0	6,75	7,5	1,330

Die Zahlen obiger Tabelle sind nur für homogene Stromlinienfelder massgebend und nicht für Kanten oder solche Fälle, wo infolge verschiedenartiger Entfernung der Elektrodenteile das Stromlinienfeld verzerrt wird.

Tabelle VI.

Berechnungsbehelfe für die Herstellung von Kupferdrähten.

Für Drähte von Millimetern Durchmesser	hat 1 m Länge eine Oberfläche von Quadratdecimetern	Strombedarf pro 1 m bei einer Stromdichte von Ampère pro Quadratdecimeter			
		0,5	1,0	1,5	2,0
1	0,31	0,15	0,30	0,45	0,60
2	0,62	0,30	0,60	0,90	1,20
3	0,93	0,45	0,90	1,35	1,80
4	1,24	0,60	1,20	1,80	2,40
5	1,55	0,75	1,50	2,25	3,00
6	1,86	0,90	1,80	2,70	3,60
7	2,17	1,05	2,10	3,15	4,20

Tabelle VIIa.

Gewicht nahtloser Kupferrohre pro laufenden Meter in Kilogramm. (Nach dem Elmore-Prozess.)

Innerer Durchmesser in mm	Wandstärke in Millimetern									
	1 mm	1¼ mm	1½ mm	1¾ mm	2 mm	2½ mm	3 mm	3½ mm	4 mm	5 mm
3	0,11	0,15	0,19	0,23	0,28	0,39	0,51	0,64	—	—
4	,14	,18	,23	,28	,34	,46	,59	,74	—	—
5	,17	,22	,28	,33	,40	,53	,68	,84	1,02	—
6	,20	,26	,32	,38	,45	,60	,76	,94	,13	1,55
7	,23	,29	,36	,43	,51	,67	,85	1,04	,24	,70
8	,25	,33	,40	,48	,56	,74	,93	,14	,36	,84
9	,28	,36	,44	,53	,62	,81	1,02	,24	,47	,98
10	,31	,40	,49	,58	,68	,88	,10	,34	,58	2,12
11	,34	,43	,53	,63	,73	,95	,19	,43	,70	,26
12	,37	,47	,57	,68	,79	1,02	,27	,53	,81	,40
13	,40	,50	,61	,73	,85	,07	,36	,63	,92	,54
14	,42	,54	,66	,78	,90	,17	,44	,73	2,04	,69
15	,45	,57	,70	,83	,96	,24	,53	,83	,15	,83
16	,48	,61	,74	,89	1,02	,31	,61	,93	,26	,97
17	,51	,64	,78	,93	,07	,38	,70	2,03	,37	3,11
18	,54	,68	,83	,98	,13	,45	,78	,13	,49	,25
19	,57	,72	,87	1,03	,19	,52	,87	,23	,60	,39
20	,59	,75	,91	,08	,24	,59	,95	,33	,71	,53
21	,62	,79	,95	,13	,30	,66	2,04	,42	,83	,68
22	,65	,82	1,00	,17	,36	,73	,12	,52	,94	,82
23	,68	,86	,04	,22	,41	,80	,20	,62	3,05	,96
24	,71	,89	,08	,27	,47	,87	,29	,72	,17	4,10
25	,73	,93	,12	,32	,53	,94	,37	,82	,28	,24
26	,76	,96	,17	,37	,58	2,01	,46	,92	,36	,38
27	,79	1,00	,21	,42	,64	,08	,54	3,02	,50	,52
28	,82	,03	,25	,47	,70	,16	,63	,12	,62	,66
29	,85	,07	,29	,52	,75	,23	,71	,22	,73	,81
30	,88	,10	,34	,57	,81	,30	,80	,31	,84	,95
31	,90	,14	,38	,62	,87	,37	,88	,41	,96	5,09
32	,93	,17	,42	,67	,93	,44	,97	,51	4,07	,23
33	,96	,21	,46	,72	,98	,51	3,05	,61	,18	,37
34	,99	,25	,51	,77	2,04	,58	,14	,71	,30	,51
35	1,02	,28	,55	,82	,09	,65	,22	,81	,41	,66
36	,05	,32	,59	,87	,15	,72	,31	,91	,52	,80
37	,07	,35	,63	,92	,20	,79	,39	4,01	,64	,94
38	,10	,39	,67	,97	,26	,86	,48	,11	,75	6,08
39	,13	,42	,72	2,02	,32	,93	,56	,21	,86	,22
40	,16	,46	,76	,07	,37	3,00	,65	,30	,98	,36
41	,19	,49	,80	,11	,43	,07	,73	,40	5,09	,50
42	,22	,53	,84	,16	,49	,14	,82	,50	,20	,64
43	,24	,56	,89	,21	,54	,22	,90	,60	,32	,79
44	,27	,60	,93	,26	,60	,29	,99	,70	,43	,93
45	,30	,63	,97	,31	,66	,36	4,07	,80	,54	7,07
46	,33	,67	2,01	,36	,71	,43	,16	,90	,65	,21
47	,36	,70	,06	,41	,77	,50	,24	5,00	,77	,35
48	,38	,74	,10	,46	,83	,56	,33	,10	,88	,49
49	,41	,78	,14	,51	,88	,64	,41	,19	,99	,63
50	,44	,81	,18	,56	,94	,71	,50	,29	6,11	,77
51	,47	,85	,23	,61	3,00	,78	,58	,39	,22	,92
52	,50	,88	,27	,66	,05	,85	,66	,49	,33	8,06

Innerer Durchmesser in mm	Wandstärke in Millimetern									
	1 mm	1¼ mm	1½ mm	1¾ mm	2 mm	2½ mm	3 mm	3½ mm	4 mm	5 mm
53	,53	,92	,31	,71	,11	,92	,75	,59	,45	,20
54	,55	,95	,35	,76	,17	,99	,83	,69	,56	,34
55	,58	,99	,40	,81	,22	4,06	,92	,79	,67	,48
56	,61	2,02	,44	,86	,28	,13	5,00	,89	,79	,62
57	,64	,06	,48	,91	,34	,21	,09	,99	,90	,76
58	,67	,09	,52	,96	,39	,28	,17	6,09	7,01	,91
59	,70	,13	,56	3,01	,45	,35	,26	,18	,12	9,05
60	,72	,16	,61	,05	,51	,42	,34	,28	,24	,19
61	,75	,20	,65	,10	,56	,49	,43	,38	,35	,33
62	,78	,23	,69	,15	,62	,56	,52	,48	,46	,47
63	,81	,27	,73	,20	,68	,63	,60	,58	,58	,61
64	,84	,31	,78	,25	,72	,70	,68	,68	,69	,75
65	,87	,34	,82	,30	,79	,77	,77	,78	,80	,90
66	,89	,38	,86	,35	,85	,84	,85	,88	,92	10,04
67	,92	,41	,90	,40	,90	,91	,94	,98	8,03	,18
68	,95	,45	,95	,45	,96	,98	6,02	7,08	,14	,32
69	,98	,48	,99	,50	4,01	5,05	,11	,17	,26	,46
70	2,01	,52	3,03	,55	,07	,12	,19	,27	,37	,60
71	,04	,55	,07	,60	,13	,19	,28	,37	,48	,74
72	,06	,59	,12	,65	,18	,27	,36	,47	,59	,89
73	,09	,62	,16	,70	,24	,34	,45	,57	,71	11,03
74	,12	,66	,20	,75	,30	,41	,53	,67	,82	,17
75	,15	,69	,24	,80	,35	,48	,62	,77	,93	,31
76	,18	,73	,29	,85	,41	,55	,70	,87	9,05	,45
77	,21	,76	,33	,90	,47	,62	,78	,97	,16	,59
78	,23	,80	,37	,95	,52	,69	,87	8,06	,27	,73
79	,26	,84	,41	4,00	,58	,76	,95	,16	,39	,87
80	,29	,87	,46	,04	,64	,83	7,04	,26	,50	12,02
81	,32	,91	,50	,09	,69	,90	,12	,36	,61	,16
82	,35	,94	,54	,14	,74	,97	,21	,46	,73	,30
83	,38	,98	,58	,19	,81	6,04	,29	,56	,84	,44
84	,40	3,01	,63	,24	,86	,11	,38	,66	,95	,58
85	,43	,05	,67	,29	,92	,18	,46	,76	10,07	,73
86	,46	,08	,71	,34	,98	,26	,55	,86	,18	,86
87	,49	,12	,75	,39	5,03	,33	,63	,96	,29	13,01
88	,52	,15	,80	,44	,09	,40	,72	9,05	,40	,15
89	,55	,19	,84	,49	,15	,47	,80	,15	,52	,29
90	,57	,22	,88	,54	,20	,54	,89	,25	,63	,43
91	,60	,26	,92	,59	,26	,61	,97	,35	,74	,57
92	,63	,29	,96	,64	,31	,68	8,06	,45	,86	,71
93	,65	,33	4,01	,69	,37	,75	,14	,55	,97	,85
94	,68	,37	,05	,74	,43	,82	,23	,65	11,08	14,00
95	,71	,40	,09	,79	,48	,89	,31	,75	,20	,14
96	,74	,44	,13	,84	,54	,96	,40	,85	,31	,28
97	,77	,47	,18	,89	,60	7,03	,48	,94	,42	,42
98	,80	,51	,22	,94	,65	,10	,57	10,04	,54	,56
99	,83	,54	,26	,99	,71	,17	,65	,14	,65	,70
100	,86	,58	,30	5,03	,77	,24	,74	,24	,76	,84
101	,88	,61	,85	,08	,82	,32	,82	,34	,87	,99
102	,91	,65	,39	,13	,88	,39	,91	,44	,99	15,13
103	,94	,68	,43	,18	,94	,46	,99	,54	12,10	,27
104	,97	,72	,47	,23	,99	,53	9,08	,64	,21	,41
105	3,00	,75	,52	,28	6,05	,60	,16	,74	,33	,55
106	,03	,79	,56	,33	,11	,67	,25	,84	,44	,69

Innerer Durchmesser in mm	Wandstärke in Millimetern									
	1 mm	1¼ mm	1½ mm	1¾ mm	2 mm	2½ mm	3 mm	3½ mm	4 mm	5 mm
107	,05	,82	,60	,38	,16	,74	,33	,93	,55	,83
108	,08	,86	,64	,43	,22	,81	,42	**11,03**	,67	,98
109	,11	,90	,69	,48	,28	,88	,50	,13	,78	**16,12**
110	,14	,93	,73	,53	,33	,95	,59	,23	,89	,26
111	,17	,97	,77	,58	,39	**8,02**	,67	,33	**13,00**	,40
112	,19	**4,00**	,81	,63	,45	,09	,76	,43	,12	,54
113	,22	,04	,86	,68	,50	,16	,84	,53	,23	,68
114	,25	,07	,90	,73	,56	,23	,93	,63	,34	,82
115	,28	,11	,94	,78	,61	,30	**10,01**	,73	,46	,97
116	,31	,14	,98	,83	,67	,38	,10	,83	,57	**17,11**
117	,34	,18	**5,03**	,88	,73	,45	,18	,93	,68	,25
118	,36	,21	,07	,93	,78	,52	,27	**12,02**	,80	,39
119	,39	,25	,11	,98	,84	,59	,35	,12	,91	,53
120	,42	,28	,15	**6,03**	,90	,66	,44	,22	**14,02**	,67
121	,45	,32	,19	,07	,95	,73	,52	,32	,14	,81
122	,48	,35	,24	,12	**7,01**	,80	,61	,42	,25	,95
123	,51	,39	,28	,17	,07	,87	,69	,52	,36	**18,09**
124	,53	,43	,32	,22	,12	,94	,78	,62	,48	,23
125	,56	,46	,36	,27	,17	**9,01**	,86	,72	,59	,37
126	,59	,50	,41	,32	,24	,08	,95	,82	,70	,51
127	,62	,53	,45	,37	,29	,15	**11,03**	,92	,82	,65
128	,65	,57	,49	,42	,34	,22	,12	**13,01**	,93	,79
129	,68	,60	,53	,47	,41	,29	,20	,11	**15,04**	,93
130	,70	,64	,58	,52	,46	,36	,28	,21	,15	**19,08**

Tabelle VIIb.

Innerer Durchmesser in mm	Wandstärke in Millimetern									
	1¾ mm	2 mm	2½ mm	3 mm	3½ mm	4 mm	5 mm	6 mm	7 mm	8 mm
131	**6,56**	**7,52**	**9,43**	**11,37**	**13,31**	**15,27**	**19,23**	**23,25**	**27,32**	**31,45**
132	,62	,57	,50	,45	,41	,38	,37	,41	,51	,66
133	,66	,63	,58	,54	,53	,53	,55	,62	,74	,90
134	,71	,69	,65	,62	,64	,66	,71	,76	,94	**32,12**
135	,76	,74	,71	,71	,73	,76	,82	,92	**28,15**	,35
136	,81	,80	,78	,79	,81	,83	,94	**24,08**	,31	,57
137	,86	,86	,86	,88	,90	,93	**20,05**	,21	,46	,80
138	,91	,91	,93	,97	**14,00**	**16,04**	,18	,36	,70	**33,05**
139	,96	,97	**10,00**	**12,05**	,11	,17	,33	,60	,94	,25
140	**7,01**	**8,03**	,07	,13	,20	,29	,59	,77	**29,11**	,47
141	,06	,08	,14	,21	,29	,40	,70	,93	,29	,69
142	,11	,14	,21	,29	,39	,52	,81	**25,09**	,48	,93
143	,16	,20	,28	,38	,49	,63	,93	,26	,68	**34,15**
144	,21	,25	,35	,47	,60	,74	**21,06**	,45	,89	,38
145	,25	,31	,42	,56	,70	,85	,21	,61	**30,09**	,61
146	,31	,36	,49	,64	,80	,96	,35	,78	,28	,83
147	,35	,42	,57	,73	,90	**17,07**	,49	,95	,48	**35,06**
148	,41	,48	,64	,82	**15,00**	,19	,64	**26,13**	,68	,29
149	,45	,53	,70	,90	,09	,30	,77	,29	,88	,51
150	,51	,60	,77	,98	,19	,41	,91	,46	**31,08**	,73
151	,55	,65	,85	**13,06**	,29	,53	**22,05**	,63	,28	,96
152	,61	,70	,92	,14	,38	,64	,19	,80	,47	**36,18**
153	,65	,76	,99	,22	,48	,75	,33	,97	,66	,41
154	,70	,82	**11,06**	,31	,58	,87	,47	**27,14**	,86	,64

Innerer Durchmesser in mm	Wandstärke in Millimetern									
	$1^3/_4$ mm	2 mm	$2^1/_2$ mm	3 mm	$3^1/_2$ mm	4 mm	5 mm	6 mm	7 mm	8 mm
155	,75	,87	,13	,39	,68	,98	,61	,31	32,06	,86
156	,80	,93	,20	,48	,78	18,10	,76	,48	,26	37,09
157	,85	,99	,27	,57	,89	,22	,91	,66	,46	,32
158	,90	9,05	,34	,65	,98	,33	23,05	,82	,66	,55
159	,95	,10	,41	,73	16,08	,44	,19	,99	,86	,88
160	8,00	,15	,48	,82	,18	,55	,33	28,16	33,06	38,01
161	,05	,22	,56	,91	,28	,66	,47	,33	,25	,23
162	,10	,27	,63	14,00	,38	,77	,61	,50	,45	,45
163	,15	,32	,69	,09	,48	,89	,75	,67	,65	,68
164	,20	,39	,76	,17	,58	19,00	,89	,84	,84	,90
165	,24	,44	,84	,25	,68	,11	24,03	29,01	34,03	39,12
166	,30	,50	,91	,33	,78	,22	,17	,18	,23	,35
167	,34	,55	,98	,42	,88	,34	,32	,35	,43	,58
168	,40	,61	12,05	,50	,97	,45	,46	,51	,63	,80
169	,44	,67	,12	,58	17,07	,56	,60	,68	,83	40,03
170	,50	,72	,19	,67	,17	,67	,74	,85	35,03	,26
171	,54	,78	,26	,76	,27	,79	,88	30,02	,23	,49
172	,60	,84	,33	,84	,37	,90	25,04	,19	,42	,70
173	,64	,89	,40	,92	,47	20,01	,20	,36	,62	,91
174	,69	,95	,47	15,00	,57	,12	,36	,53	,82	41,12
175	,74	10,01	,55	,09	,67	,24	,53	,71	36,02	,34
176	,79	,06	,61	,17	,76	,35	,65	,87	,21	,57
177	,84	,12	,68	,26	,86	,46	,77	31,04	,41	,81
178	,89	,18	,75	,35	,96	,57	,89	,21	,61	42,05
179	,94	,23	,83	,44	18,06	,69	26,02	,38	,81	,29
180	,99	,29	,90	,53	,16	,81	,15	,55	37,01	,53
181	9,04	,34	,97	,61	,25	,92	,29	,72	,21	,75
182	,09	,40	13,04	,69	,35	21,03	,43	,89	,41	,97
183	,14	,46	,10	,77	,45	,14	,57	32,06	,62	43,19
184	,19	,51	,18	,85	,55	,25	,71	,23	,83	,41
185	,23	,58	,25	,93	,65	,36	,85	,40	38,04	,63
186	,29	,63	,32	16,01	,75	,47	,99	,57	,25	,86
187	,33	,68	,39	,10	,85	,58	27,13	,74	,46	44,09
188	,39	,74	,46	,18	,95	,70	,27	,91	,67	,32
189	,43	,80	,54	,27	19,05	,82	,42	33,09	,88	,55
190	,49	,85	,60	,37	,15	,94	,57	,25	39,09	,78
191	,53	,91	,67	,45	,24	22,05	,71	,42	,27	45,00
192	,59	,96	,74	,53	,34	,16	,85	,59	,45	,22
193	,63	11,03	,82	,61	,44	,27	,99	,76	,64	,44
194	,68	,08	,89	,69	,54	,38	28,13	,93	,83	,67
195	,73	,13	,96	,77	,64	,49	,27	34,10	40,02	,90
196	,78	,20	14,03	,86	,74	,60	,41	,27	,21	46,13
197	,83	,25	,09	,95	,84	,72	,55	,44	,40	,36
198	,88	,30	,17	17,04	,94	,84	,69	,61	,59	,59
199	,93	,36	,24	,13	20,04	,96	,83	,78	,78	,82
200	,98	,42	,31	,22	,14	23,08	,98	,95	,97	47,05
201	10,03	,47	,38	,30	,24	,19	29,12	35,12	41,16	,27
202	,08	,53	,45	,38	,34	,30	,26	,29	,35	,49
203	,13	,59	,52	,46	,44	,41	,40	,46	,55	,71
204	,18	,65	,60	,55	,54	,52	,54	,63	,75	,93
205	,23	,70	,66	,63	,64	,63	,68	,80	,95	48,16
206	,28	,75	,73	,72	,74	,74	,82	,97	42,15	,39
207	,33	,81	,80	,80	,84	,85	,96	36,14	,35	,62
208	,38	,87	,88	,89	,94	,96	30,10	,31	,55	,85

Innerer Durchmesser in mm	Wandstärke in Millimetern									
	$1^3/_4$ mm	2 mm	$2^1/_2$ mm	3 mm	$3^1/_2$ mm	4 mm	5 mm	6 mm	7 mm	8 mm
209	,43	,93	,95	,97	21,03	24,08	,24	,48	,75	49,08
210	,48	,99	15,03	18,06	,13	,20	,39	,65	,95	,31
211	,53	12,05	,10	,14	,23	,31	,53	,81	43,14	,53
212	,58	,10	,16	,23	,33	,42	,67	,98	,33	,75
213	,63	,15	,23	,32	,43	,53	,81	37,15	,53	,97
214	,68	,21	,31	,41	,53	,64	,95	,32	,73	50,20
215	,73	,26	,38	,49	,63	,75	31,09	,49	,93	,43
216	,78	,32	,46	,58	,73	,86	,23	,66	44,13	,66
217	,83	,38	,53	,67	,83	,98	,37	,83	,33	,89
218	,88	,44	,60	,75	,93	25,10	,52	38,00	,53	51,12
219	,93	,50	,67	,83	22,03	,22	,67	,17	,73	,35
220	,99	,56	,74	,92	,13	,34	,82	,34	,93	,58
221	11,03	,61	,81	19,00	,23	,45	,96	,50	45,12	,80
222	,07	,66	,88	,08	,32	,56	32,10	,67	,31	52,02
223	,12	,72	,95	,16	,42	,67	,24	,84	,51	,24
224	,18	,78	16,02	,25	,52	,78	,38	39,01	,71	,46
225	,23	,83	,08	,33	,62	,89	,52	,18	,91	,68
226	,28	,89	,15	,42	,72	26,00	,66	,35	46,11	,91
227	,33	,95	,22	,50	,82	,11	,80	,52	,31	53,14
228	,38	13,01	,29	,59	,92	,22	,94	,69	,51	,37
229	,43	,06	,36	,67	23,01	,34	33,08	,86	,71	,60
230	,48	,12	,43	,76	,11	,46	,22	40,03	,91	,83
240	,97	,69	17,15	20,61	24,10	27,59	34,63	41,73	48,89	56,58
250	12,46	14,25	,85	21,46	25,09	28,72	36,05	43,43	50,87	58,34
260	—	,81	18,56	22,31	26,08	29,85	37,46	45,13	52,85	60,60
270	—	15,38	19,27	23,16	27,07	30,98	38,87	46,82	54,83	62,87
280	—	,95	,96	24,00	28,05	32,11	40,28	48,52	56,81	65,12
290	—	16,52	20,68	,85	29,05	33,25	41,70	50,21	58,79	67,38
300	—	17,08	21,39	25,70	30,04	34,38	43,11	51,91	60,76	69,66
310	—	,65	22,10	26,55	31,03	35,51	44,53	53,61	62,74	71,93
320	—	18,21	22,81	27,40	32,02	36,64	45,95	55,31	64,72	74,19
330	—	,77	23,51	28,25	33,01	37,77	47,36	57,00	66,70	76,45
340	—	19,34	24,22	29,09	34,00	38,90	48,77	58,70	68,68	78,72
350	—	,91	24,92	,94	34,99	40,04	50,19	60,39	70,66	80,98
360	—	20,47	25,63	30,79	35,98	41,17	51,60	62,09	72,64	83,24
370	—	21,03	26,33	31,64	36,97	42,30	53,01	63,79	74,62	85,50
380	—	,60	27,04	32,49	37,96	43,43	54,43	65,48	76,60	87,76
390	—	22,17	,75	33,34	38,95	44,56	55,84	67,18	78,57	90,03
400	—	,73	28,46	34,18	39,94	45,69	57,26	68,88	80,55	92,29
410	—	23,30	29,16	35,03	40,93	46,82	58,67	70,57	82,53	94,55
420	—	,86	,87	,88	41,91	47,95	60,08	72,27	84,51	96,81
430	—	24,43	30,58	36,73	42,90	49,08	61,50	73,97	86,49	99,07
440	—	25,00	31,29	37,58	43,89	50,22	62,91	75,66	88,47	101,34
450	—	,56	32,00	38,43	44,88	51,35	64,32	77,36	90,45	103,60
460	—	26,13	,70	39,27	45,87	52,48	65,74	79,06	92,43	105,86
470	—	,69	33,40	40,12	46,86	53,61	67,14	80,75	94,41	108,12
480	—	27,26	34,11	,97	47,85	54,74	68,57	82,45	96,39	110,38
490	—	,82	34,82	41,82	48,84	55,87	69,98	84,14	98,37	112,65
500	—	28,39	35,53	42,67	49,83	57,00	71,39	85,84	100,35	114,91
600	—	34,05	42,60	51,15	59,73	68,30	85,54	102,81	120,14	137,53

Autoren-Register.

Acheson 68.
Anderson 34.
Andreoli 70.

Bauer 34.
Brandt 61.
Brown 108. 115.
Buchholz 8.
Burdett 117.
Burgess 40.

Chassy 3.
Cowper-Coles 56. 82. 83. 97.

Davis 94.
Dessolle 56.
Direktion der Württembergischen Metallwarenfabrik 34.
Dumoulin 36. 37. 65. 112—115.

Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, vormals Schuckert & Co. 46.
Elektrogravüre, G. m. b. H. 131.
Elmore 56. 65. 94. 104—110. 111.
Elmores German and Austro Hungarian Metal Company 40. 41. 43. 96.
Elkington 67.
Endruweit 53. 55. 62.
Engelhardt 33. 41. 90. 92.
Evans 94.

Fischer 19.
Fletcher 33. 34. 81.
Foerster 3. 4. 5. 20. 21. 23.
Forsyth 81.
Fox 67.

Gerhardi & Co. 44.

Hall 119.
Hampe 12.
Hartig 19.
Haubold 95.
Hittorf 7.
Holborn 26.
Holl 39.
Höpfner 49. 52.
Huber 53.
Hübl, von, 6. 13. 19. 21. 22. 67.

Jakobi 1. 4. 125.
Jordan 1.

Kennedy 108.
Kick 13. 22.
Klein 83—90.
Kohlrausch 26.
Krüger 95.

Landauer & Co. 57—60.
Langbein 83. 124. 129.
Leuchtenberg 21. 22.

Magnus 5.
Meidinger 13. 15.
Murray 1.

Nawrocki 61.
Nussbaum 40. 41. 90.

Österreichische Schuckert-Werke 47.

Perner 61.
Peters 46.
Pfanhauser 20. 21. 24. 36. 59.
Polenz 20.
Preschlin 43. 96.

Reinfeld 38. 54.
Rieder 64. 65. 116. 124—134.

Sachs 53.
Sanders 75. 76. 80. 81.
Schröder 63.
Seidel 19.
Société civile d'études du Syndicat de l'acier Gérard 47.
Société des cuivres de france 110.
Smee 12.
Spencer 1.
Steinweg 43.
Streintz 63.
Sutherland 38. 94.
Swan 64. 70. 80.

Tavernier 68.
The Electro Metallurgical Comp., Ltd. 41.
Thornton 119.

Ullmann 5.

Watt 108.
Wood 38. 61.